

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

João Paulo Resende Queiroz

**Determinação de nitrato em águas pelo método direto pelo
ultravioleta: comparação com outros métodos e influências do pH,
concentração de cloreto e nitrito**

Rio de Janeiro

2015

João Paulo Resende Queiroz

Determinação de nitrato em águas pelo método direto pelo
ultravioleta: comparação com outros métodos e influências do pH,
concentração de cloreto e nitrito

Trabalho final de curso apresentado
ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos
necessários a obtenção de grau de
bacharel em Química com
Atribuições Tecnológicas.

Orientadores:

João Alfredo Medeiros (DQA – IQ – UFRJ)

Maria Lucia Couto Corrêa Pinto (DQA – IQ – UFRJ)

Rio de Janeiro

2015

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Carlos Augusto do Rosário Queiroz e Maria Luiza Resende Queiroz, por todo o incentivo educacional, moral e financeiro, dando todo o suporte nessa longa jornada que foi minha formação superior.

Aos professores João Alfredo Medeiros e Maria Lucia Couto Correa, por todo o empenho, conhecimento passado e por tornarem possível meu progresso e os trabalhos aqui apresentados, que foram realizados no Laboratório de Análises Ambientais e Minerais, sob sua tutela.

Aos meus amigos e familiares, que sempre me deram o suporte necessário na vida cotidiana, que ouviram minhas reclamações e dividiram bons e maus momentos comigo.

A minha esposa Lidiane Cavalcante de Castro, pelo incentivo na reta final, pelo carinho, dedicação e até pelos anos de amizade antes mesmo de nossa relação conjugal.

Aos docentes do Instituto de Química da UFRJ, pela paciência e por todo o conhecimento passado que constituiu a minha formação.

RESUMO

TÍTULO: DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS PELO MÉTODO DIRETO PELO ULTRAVIOLETA: COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS E INFLUÊNCIA DO PH CONCENTRAÇÃO DE CLORETO E NITRITO

ALUNO: João Paulo Resende Queiroz

ORIENTADORES: Maria Lucia Couto Corrêa Pinto (DQA – IQ – UFRJ)

COORIENTADOR: João Alfredo Medeiros (DQA – IQ –UFRJ)

O íon nitrato é um componente comum em diversas fontes de águas, sejam superficiais ou não. Este íon é extremamente importante na determinação da qualidade de águas, tanto para consumo humano, quanto para fatores ambientais. Para a quantificação de nitratos os métodos mais comuns são os espectrofotométricos. Alguns dos métodos, como o do ácido cromotrópico, envolvem a reação do nitrato com moléculas orgânicas em meio de ácido sulfúrico. Outro método comum envolve a redução de nitrato a nitrito e análise do nitrito formado. Os próprios íons nitrato absorvem no ultravioleta, podendo ser quantificados de maneira direta. O presente trabalho visa determinar o grau de interferência dos íons nitrito, cloreto e do pH neste tipo de determinação direta pelo ultravioleta e também compará-lo a dois outros métodos comuns: o método de Griess (com redução) e a determinação utilizando ácido cromotrópico. Utilizaram-se estas metodologias analíticas para quantificação de nitrato em amostras reais salinas: meio de cultivo de microalgas e água da bacia de angra.

Palavras-chave: Nitrato. Nitrito. Cloreto. pH. Espectroscopia ultravioleta. Meio de cultivo. Metodologia analítica.

ABSTRACT

Queiroz, João Paulo Resende. Determination of nitrate in water using the direct ultraviolet method: comparison with other methods and the influences of pH, concentration of nitrite and chloride. Rio de Janeiro, 2015. Trabalho de conclusão de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

The nitrate ion is a common component in many water sources. This ion is extremely important in determining water quality, both for human consumption as well as for environmental factors. To quantify nitrates the most common methods uses spectrophotometry. Some methods, such as the chromotropic acid, involve reaction with organic molecules, in sulfuric acid medium. Another common method involves the reduction of nitrate to nitrite and analysis of the formed nitrite. Finally, the nitrate ions themselves absorb ultraviolet, can be quantified directly. This study aims to determine the degree of interference of nitrite ions, chloride and pH in this type of direct determination by ultraviolet and also compares it with two other common methods: the Griess method (reducing) and the determination using chromotropic acid; and uses these analytical methodologies in saline samples.

Keywords: Nitrate. Nitrite. Chloride. pH. Ultraviolet Spectroscopy. Cultivation medium. Analytical methodology

SUMÁRIO

1.Introdução.....	6
2. Apresentação do problema e Objetivos.....	7
3.Materiais e métodos.....	9
3.1.1Método do ácido cromotrópico.....	9
3.1.2.Método do Ultravioleta.....	10
3.1.3.Método de Griess.....	12
4.Procedimentos Experimentais.....	13
4.1.Determinação de nitrato utilizando ácido cromotrópico.....	15
4.2.Determinação de nitrato pelo ultravioleta sem interferentes.....	17
4.3.Influência de cloreto e pH, isolados e concomitantemente, na determinação de nitrato pelo ultravioleta.....	21
4.4.Interferência do nitrito na determinação no ultravioleta em 220 e 230 nm.....	48
4.5.Determinação de nitrito pelo método de Griess.....	51
4.6.Redução de nitrato a nitrito em coluna de Cadmio.....	54
5.Discussão sobre as metodologias.....	58
6.Determinação de nitrato e nitrito em amostras de água salina.....	59
7.Discussão dos resultados.....	65
8.Conclusão.....	66
9.Referências Bibliográficas.....	67

1. Introdução

O íon nitrato é um componente mineral comum em diversas fontes de águas, sejam superficiais ou não. Este íon é extremamente importante na determinação da qualidade de águas, tanto para consumo humano, quanto para fatores ambientais. Segundo a resolução nº 20/1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (1986), o limite máximo de nitrato é 10 partes de nitrogênio por milhão, tanto para águas doces, de consumo humano, quanto para águas salinas e salobras e para efluentes em geral.

Nos últimos anos muitos estudos tentam relacionar alto consumo de nitrato a riscos à saúde. Nitrato é conhecido por causar a “síndrome do bebê azul”, a Metahemoglobinemia, em bebês e crianças pequenas (FERNÍCOLA, 1989). Porém, Znekt et al. (1999) em seu trabalho demonstrou nenhuma relação direta entre as altas concentrações de nitrato, nitrito e a incidência de câncer no trato gastrointestinal, encontrando apenas alta relação da incidência do câncer com elevada ingestão de nitrosaminas.

Para questões ambientais, o íon nitrato é um dos conhecidos agentes eutrofizantes: organismos heterotróficos utilizam-se deste composto para a síntese de seus aminoácidos (RESENDE, 2002). Por este mesmo fato, utiliza-se nitrato como fonte de nitrogênio em culturas de microalgas; sendo, desta forma, a determinação simplificada - e em tempo hábil da concentração deste nutriente- de suma necessidade para o controle fisiquímico de meios de cultivos, visto que pode limitar ou acelerar a reprodução celular destes organismos (CHU, 1942).

Babko e Pilipenko (1976) descrevem uma série de métodos de determinação de nitrato. A maioria destes são métodos colorimétricos; envolvem a reação do nitrato com um reagente, geralmente orgânico, apresentando assim a solução, após reação, uma coloração que pode ser analisada por espectrofotometria numa dada faixa de comprimento de onda. Porém, pouquíssimos métodos de quantificação dos íons nitrato são seletivos (em relação ao íon nitrito) e possuem, ao mesmo tempo, sensibilidade desejada. Dentre os descritos, pode-se citar como exemplo o caso da metodologia que utiliza o ácido cromotrópico (ácido 1,8-diidroxinaftaleno-3,6-dissulfônico), que sofre interferência dos íons nitrito, e íons cloretos dentre outros.

Desta forma, pelas dificuldades envolvidas em determinar o íon nitrato sem interferência de nitrito com sensibilidade suficiente, o método mais utilizado na determinação de nitrato envolve inicialmente determinar o íon nitrito pela formação do azocomposto (Método de Griess) utilizando ácido sulfanílico e alfa-naftilamina (e similares) e, após isto, quantificar o nitrato reduzindo-o a nitrito – utilizando coluna de cádmio contendo sulfato de cobre- e obtendo assim o valor da soma das concentrações dos íons nitrato e nitrito. A concentração do íon nitrato é obtida pela diferença. O método de griess é seletivo para nitrito, e não é interferido por altas concentrações de íons nitrato (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION et al., 1992)

Existe um método baseado na própria natureza química dos íons nitrato: envolve analisar a absorção de uma faixa do espectro do ultravioleta por íons nitrato em solução. Nitrato absorve uma banda extensa centrada aproximadamente em 200 nm, com faixa indo a valores inferior de 190 nm e superiores (dependendo da concentração) a 240 nm (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION et al., 1992). Utiliza-se para tal o valor da absorção da solução de nitrato a ser analisada no comprimento de onda igual a 220 nanômetros em um espectrofotômetro ultravioleta, utilizando de cubeta de quartzo. O valor de absorbância é comparado a absorvidade molar obtida em curva-padrão de nitrato, em um mesmo caminho ótico, e assim a concentração é obtida, seguindo a lei de Lambert-Beer.

2. Apresentação do problema e Objetivos

Na determinação direta pelo ultravioleta, interferentes comuns são os íons nitrito, cloreto, oxocloretos e a matéria orgânica solúvel. Íons nitrito também possuem banda centrada em 200 nm, com absorvidade molar aproximadamente de $5,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 210 nm, absorvendo menos que o nitrato em 220 nm (BABKO; PILIPENKO, 1976).

Íons cloreto interferem, de forma a aumentar absorbância de uma solução de nitrato quando a está adicionado, não absorvendo em 220 nm quando analisado isoladamente. Esta interferência só ocorre em pH ácido pela reação entre os íons cloreto e nitrato formando a

molécula de cloreto de nitrosilo (NOCl), que possui o máximo de absorção em torno de 230 nm (ARMSTRONG, 1963).

Muitos componentes orgânicos em solução absorvem na região do ultravioleta em duas bandas observáveis: próximo a 220 nm e outra centrada em 275 nm, mais intensa e fina que a primeira. APHA et al. (1992) propõe a leitura da absorbância nestes dois comprimentos de onda e, em seguida, realizar um cálculo para remover as possíveis interferências de matéria orgânica. Oxocloretos, como o hipoclorito, clorito, cloratos e percloratos absorvem na região de 220 nm, porém estas substâncias são mais raras em águas em geral.

Uma das formas de remover a interferência de íons nitrito, matéria orgânica ou oxocloretos é utilizar-se da adição de ácido clorídrico concentrado a amostra. Por se tratar de um íon mais reativo que o nitrato – por fatores cinéticos- a adição de ácido pode reduzir a concentração de nitrito do meio, pela reação de redução desta espécie – que é dependente do pH ácido - com algum outro composto presente, como a própria matéria orgânica. Oxocloretos em meio ácido contendo excesso de cloretos reagem, dando diferentes produtos (JOLLY, 1966). Como deve ser lembrado, adicionar ácido clorídrico para remover interferentes pode causar outra interferência: pela adição de cloreto.

O presente trabalho visa determinar o grau de interferência dos íons nitrito, cloreto e do pH neste tipo de determinação direta pelo ultravioleta, e também compara-lo com a dois outros métodos comuns: o método de Griess (com redução) e a determinação utilizando ácido cromotrópico; e utilizando estas metodologias analíticas em amostras reais salinas e salobras. As concentrações de cloreto (0,03M , 0,10M e 0,30M) foram escolhidas devido apresentarem valores similares as concentrações encontradas para cloretos em amostras salinas e salobras.

3. Materiais e métodos

3.1 Reagentes

1- Água destilada: água destilada obtida por um sistema de tridestilação.

2-Solução estoque de nitrato (0,1000 M): Pesou-se 10,1110 g de nitrato de potássio P.A em balança analítica. Após solubilização em água destilada, a solução foi transferida quantitativamente a balão volumétrico de 1,00L, o balão foi aferido à marca com água destilada. A solução homogeneizada foi transferida para frasco âmbar.

3-Solução de trabalho de nitrato (1×10^{-3} M): 10 mL da solução estoque de nitrato de potássio(0,1000 M) foi diluída a 1L em balão volumétrico utilizando água destilada.

4-Solução de NaCl 3M: 175,30 g de NaCl P.A. foi pesado em balança analítica, solubilizado em pequeno volume de água e transferido a balão volumétrico de 1,00L . O balão foi aferido à marca utilizando-se de água destilada

5-Ácido sulfúrico isento de ácido nítrico: 200 mL de ácido sulfúrico concentrado foi aquecido a 250° C por uma hora, sob agitação.

6-Solução de ácido sulfúrico 2M: Em um pesa-filtro, 20,022 g de ácido sulfúrico concentrado (98%) isento de ácido nítrico foi pesado em balança analítica. Esta massa foi transferida, quantitativamente, com auxílio de água destilada, para balão volumétrico de 1,000 L, e a solução aferida até a marca.

7-Reagente colorimétrico estoque (reagente A): 100 mg de ácido cromotrópico dissódico foram dissolvidos em 100mL de ácido sulfúrico concentrado isento de ácido nítrico. Caso a solução apresente uma cor amarela nesta etapa significa que o ácido sulfúrico está contaminado com ácido nítrico, pois essa coloração indica nitração do anel dissulfônico.

8-Reagente colorimétrico de trabalho: 10 mL do reagente A são adicionados a 7 mL de ácido clorídrico concentrado, e a solução diluída a 100 mL em ácido sulfúrico isento de ácido nítrico. Esta solução dura por aproximadamente 4 dias, se corretamente estocada vedada e em frasco âmbar.

9-Solução estoque de nitrito de sódio ($3,550 \times 10^{-3}$ M): 0,2450g de nitrito de sódio foi pesado em balança analítica. Essa massa foi diluída em água destilada e avolumada a 1L em balão volumétrico

10-Solução de trabalho de nitrito: uma alíquota de 100,0 mL da solução estoque foi diluída a 1L com água destilada em balão volumétrico. A concentração desta solução é de $3,550 \times 10^{-4}$ M.

11-Solução de cloridrato de alfa-naftilamina: 600 mg de cloridrato de alfa-naftilamina (1-naftilamina) foi pesado em balança analítica. A esta massa, adicionou-se 1 mL de ácido clorídrico concentrado e água destilada até a marca em balão volumétrico de 100 mL

12-Solução de ácido sulfanílico: 600 mg de ácido sulfanílico foram solubilizados em 20 mL de ácido acético concentrado. Esta solução foi transferida para balão volumétrico de 100 mL e aferido a marca com água destilada.

13- Cadmio metálico granulado (60 mesh)

14- Solução de sulfato de cúprico 2%: solubilizou-se 2,00 g de sulfato de cobre II em 100 mL de água destilada

15-Solução de NH_4Cl -EDTA: dissolveu-se 15,6g de NH_4Cl e 2,0 g de EDTA dissódico em 1900 mL de água. O pH foi ajustado em 8,5 com auxílio de solução de hidróxido de amônio e em seguida a solução foi levada a 2L em balão volumétrico

16- Balões volumétricos: 100,0 mL e 50,0mL.

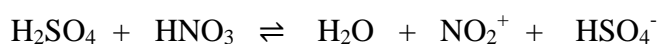
17-Bureta 50,00 mL

3.2 Metodologias

As três diferentes metodologias a seguir foram adotadas em condições controladas, com o uso conhecido de reagentes padrões e soluções padrões ou padronizadas, produzidas, utilizando-se de água tridestilada.

3.2.1 Método do ácido cromotrópico

Sal dissódico de ácido cromotrópico reage, em meio de ácido sulfúrico, com nitrato para formar um composto colorido com absorção máxima em torno de 440 nm. Por se tratar de um processo de nitração do anel dissulfônico, depende, além das concentrações de reagente e nitrato, também da concentração de ácido sulfúrico, que é ótima em concentração final igual 70%, isto devido à formação do íon NO_2^+ :



Os produtos de nitração obtidos foram então analisados em espectrofotômetro CAMSPEC M550 de feixe simples no comprimento de onda igual a 440 nm e com auxílio de cubetas de vidro de caminho ótico de 1 cm. Os limites de quantificação para o método tradicional vão de 2 a 20 ppm para caminho ótico de 1 cm.

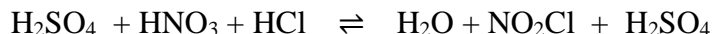
Nitrito reage similarmente e, portanto, interfere na determinação. Esta interferência pode ser removida sabendo-se a concentração de nitrito (como, por exemplo, determinado pelo método de Griess) e fazendo-se a seguinte relação:

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_x^-] - [\text{NO}_2^-]$$

Onde, $[\text{NO}_3^-]$ é a concentração de nitrato na amostra, $[\text{NO}_x^-]$ é o resultado obtido para nitrato + nitrito por este método e $[\text{NO}_2^-]$ é a concentração de nitrito (medido por outro método) na amostra.

Outros oxidantes (como Cl_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e etc também interferem). Em presença de cloreto, a nitração se procede com rendimento maior – aumenta o valor da absortividade molar do produto- isto verificado pela coloração mais intensa obtida. Muito possivelmente se

deve a formação do íon NO_2^+ ou da substância conhecida como cloreto de nitrilo, segundo a reação:



Esse fenômeno pode ser usado para aumentar a sensibilidade do método, mas deve-se ter em mente que as curvas-padrão necessitam conter as mesmas concentrações de cloreto existentes na amostra. Outra saída é remover o cloreto da amostra e, portanto, acabar com a necessidade de curvas-padrão contendo cloreto. Para tal, pode-se utilizar de colunas de resina trocadora de ânions.

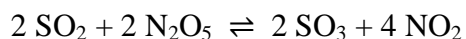
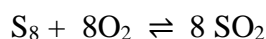
Cobalto, Titânio e Boro interferem nesta determinação. Suas concentrações não podem exceder a de nitrato. Determinação de 5 ppm de nitrato não é afetado 50 vezes este valor (250 ppm) em concentração de Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , V(IV) e Mo(VI) . Não é afetado em concentrações 20 vezes maior (100ppm) de Cu^{2+} . Fe^{3+} interfere em concentrações a partir de 5 vezes o valor (25 ppm).

3.2.2 Método do ultravioleta

Medidas diretas de soluções-padrão contendo diferentes soluções conhecidas de nitrato, nitrito, cloreto e ácido sulfúrico foram analisadas em espectrofotômetro CAMSPEC M550 no comprimento de onda de 220 nm por intermédio de cubetas de quartzo de 1 cm . As varreduras individuais da solução de cada um dos reagentes utilizados foram também obtidas pelo mesmo aparelho.

Nitrato possui uma banda centrada em 200 nm, mas que se estende a comprimentos de ondas maiores que 240 nm, dependendo da concentração. Nitrito também possui banda centrada em 200 nm, porém mais fina e menos intensa. Cloreto absorve também neste mesmo valor, porém não absorve em 220 nm. Ácido sulfúrico isento de ácido nítrico e dióxido de enxofre (interferentes removíveis pelo aquecimento) não absorve apreciavelmente nesta região do espectro eletromagnético (ISHIBASHI et al., 1958).

Vale ressaltar importante observação: ácido sulfúrico produzido pelo antigo método de câmara de chumbo utiliza anidrido do ácido nítrico, pentóxido de dinitrogênio (N₂O₅), como catalisador na conversão de SO₂ em SO₃. O trióxido de enxofre quando captado em solução de ácido sulfúrico pode estar contaminado pelo pentóxido de dinitrogênio, o que configura, após término do processo, em contaminação por baixas concentrações de ácido nítrico, mas suficientes para interferir na quantificação.



Desta forma, é necessário o uso de ácido sulfúrico isento de nitrato. Pode-se também purificar o ácido pelo aquecimento a subebulição em torno de 150° C. O ponto de ebulição do ácido nítrico em solução é em torno de 120° C e a do ácido sulfúrico em torno de 340° C (iniciando decomposição gradual acima de 300° C).

3.2.3 Método de Griess

Trata-se de um método de determinação de nitrito, não de nitrato. Pode ser utilizado na quantificação de nitrato quando se realiza a redução deste à nitrito em coluna de Cádmio. Grande parte dos métodos de determinação de nitrito envolve a síntese de azocorantes (BABKO; PHILIPENKO, 1976). Nitrito reage com aminas aromáticas primárias para formar o sal de diazônio. Este é posteriormente acoplado a um composto orgânico aromático contendo grupos amina ou fenol. A coloração dos produtos é analisada por espectrofotometria na região de máxima absorção do produto colorido formado. O teste de

Griess tradicional envolve a formação do sal de diazônio na reação entre nitrito e ácido sulfanílico, com azo-acoplamento em seguida utilizando 1-naftilamina.

A diazotização deve ser procedida na presença de quantidades suficientes de ácido clorídrico ou acético a temperatura ambiente. Além disto, o azo-acoplamento só deve ser realizado somente depois de completado o processo de diazotização, e a acidez nesta etapa deve ser a menor possível. A absorção do composto colorido formado é máxima em comprimento de onda igual a 520 nm. Os limites de quantificação usuais vão de 100ppb a 1 ppm. Possíveis interferentes são:

- 1- Oxidantes, que podem converter nitrito a nitrato;
- 2- Redutores, que podem converter nitrito a monóxido de nitrogênio, a nitrogênio molecular ou até a amônia
- 3- Demais compostos coloridos que absorvam significativamente na região próxima a 520 nm, e que produzam coloração avermelhada em presença dos reagentes colorimétricos, como no caso do NCl_3 .
- 4- Os seguintes íons podem também interferir, por precipitarem nas condições de reação: Sb^{3+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , $[\text{Pt}(\text{Cl}_6)]^{2-}$ e VO_3^{2-} .

Métodos mais modernos utilizam para o acoplamento naftiletilenodiamina no lugar da 1-naftilamina, ou até mesmo 1-naftol, visto que a 1-naftilamina é um potente cancerígeno (APHA et al., 1992).

As medidas são realizadas no máximo de absorção também neste caso, que está em 543 nm. Este método alterado possui limites de quantificação entre 60 ppb e 600 ppb de nitrito em caminho ótico de 1 cm.

Para quantificar nitrato por este método utiliza-se de um processo de redução. Para tal prepara-se uma coluna de vidro contendo Cadmio tratado com sulfato de cobre. O processo é quase quantitativo e tem poucos interferentes. Altas concentrações de ferro, cobre ou outros

metais, da ordem de algumas dezenas de ppm, reduzem a eficiência da coluna. EDTA adicionado as amostras e aos padrões remove essa interferência por completo. Cloro residual também interfere na eficiência da coluna por oxidar o cádmio metálico presente. Adicionar solução de tiosulfato de sódio é capaz de lidar com este interferente.

4. Procedimentos experimentais

Todas as análises espectroscópicas foram realizadas em duplicata: produziram-se duas diferentes soluções padrões para uma dada concentração, ambas sob mesmas circunstâncias, e analisadas de maneira idêntica. Os resultados de absorvância apresentados correspondem a média dos valores obtidos, de modo a simplificar a apresentação. O desvio (δ) é apresentado.

4.1. Determinação de nitrato utilizando ácido cromotrópico

4.1.1 Curva-padrão

As curvas foram realizadas em soluções padrões isentas de substâncias interferentes. A solução de trabalho de nitrato, contendo $1,000 \times 10^{-3}$ M, foi diluída, segundo a seguinte tabela (Tabela 1):

Tabela 1

Alíquota de solução de trabalho – $1,000 \times 10^{-3}$ M (mL)	Volume Final (mL)	Concentração final (M)
2,00	50,0	$4,00 \times 10^{-5}$
4,00	50,0	$8,00 \times 10^{-5}$
8,00	50,0	$1,60 \times 10^{-4}$
15,0	50,0	$3,00 \times 10^{-4}$
20,0	50,0	$4,00 \times 10^{-4}$

Uma alíquota de 3 mL da solução-padrão foi vertida em um béquer de 50 mL. A seguir, 7 mL do reagente B foi adicionado, o conteúdo do béquer foi homogeneizado por agitação leve, e deixou-se reagir, por 30 minutos, à temperatura ambiente. Após este tempo, as medidas foram realizadas em espectrofotômetro Camspec M550, ajustado no comprimento de onda igual a 440 nm. Utilizou-se cubetas de vidro de caminho ótico de 1 cm. Os resultados são apresentados na tabela 2 e no gráfico 1.

Tabela 2

Concentração de nitrato (M) – solução padrão	Absorbância em 440 nm	Desvio (δ)
$4,00 \times 10^{-5}$	0,108	0,001
$8,00 \times 10^{-5}$	0,194	0,001
$1,60 \times 10^{-4}$	0,389	0,000
$3,00 \times 10^{-4}$	0,724	0,002
$4,00 \times 10^{-4}$	0,982	0,005

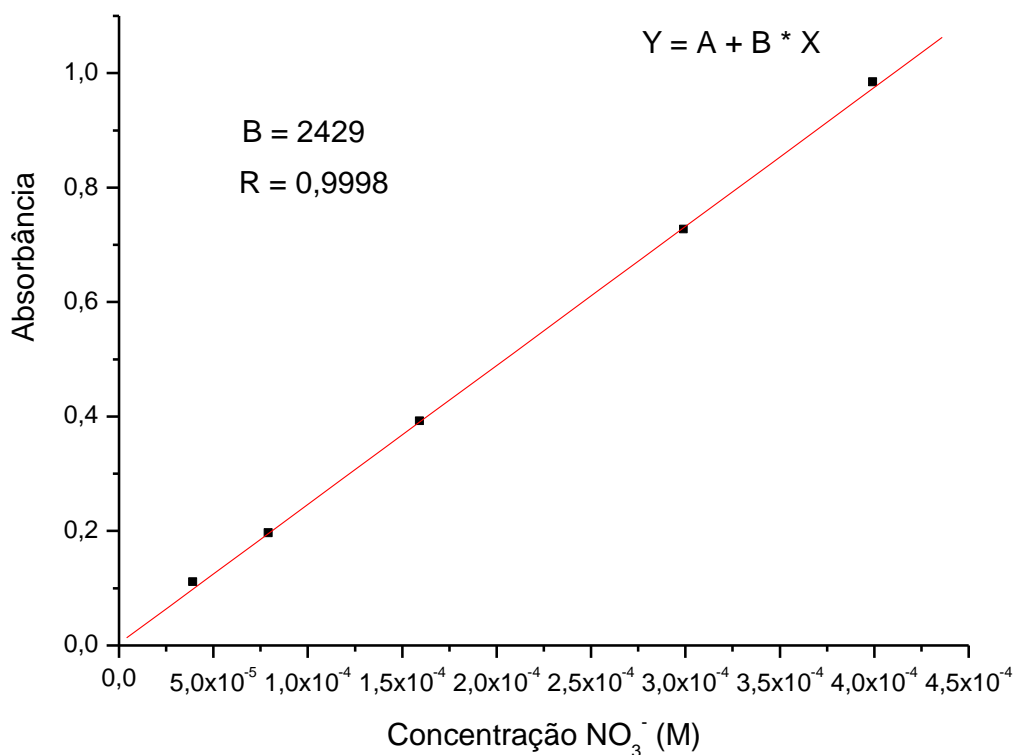


Gráfico 1: Ajuste da reta aos pontos obtidos pela determinações das soluções-padrão pelo método do ácido cromotrópico.

A absorvidade molar para este método pode ser obtida pelo coeficiente angular da reta obtida no ajuste aos pontos obtidos. Este valor corresponde a $A_{440\text{nm}} = 2,43 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\delta = 0,02 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

4.2 Determinação de nitrato pelo ultravioleta sem interferentes

As soluções foram analisadas em espectrofotômetro Camspec M550, utilizando-se cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm, e em dois comprimentos de onda distintos, 220 nm e 230 nm. A transmitância máxima (branco) foi obtida com solução de água destilada. Partindo da solução de trabalho de nitrato de concentração $1,000 \times 10^{-3} \text{ M}$ (ver item 3.1 Reagentes) produziu-se as seguintes diluições (tabela 3):

Tabela 3		
Alíquota de solução de trabalho - $1,000 \times 10^{-3}$ M (mL)	Volume Final (mL)	Concentração final (M)
2,00	50,0	$4,00 \times 10^{-5}$
4,00	50,0	$8,00 \times 10^{-5}$
6,00	50,0	$1,20 \times 10^{-4}$
10,00	50,0	$2,00 \times 10^{-4}$
15,00	50,0	$3,00 \times 10^{-4}$

As soluções-padrão foram analisadas por intermédio do espectrofotômetro UV-visível Camspec M550, no comprimento de onda igual a 220 nm, utilizando-se de uma cubeta de quartzo de caminho ótico igual a 1cm. Os resultados são apresentados na tabela 4 e no gráfico 2.

Tabela 4		
Concentração de nitrato (M) – solução padrão	Absorbância em 220 nm	Desvio (δ)
$4,00 \times 10^{-5}$	0,141	0,000
$8,00 \times 10^{-5}$	0,288	0,003
$1,20 \times 10^{-4}$	0,422	0,002
$2,00 \times 10^{-4}$	0,728	0,001
$3,00 \times 10^{-4}$	1,063	0,003

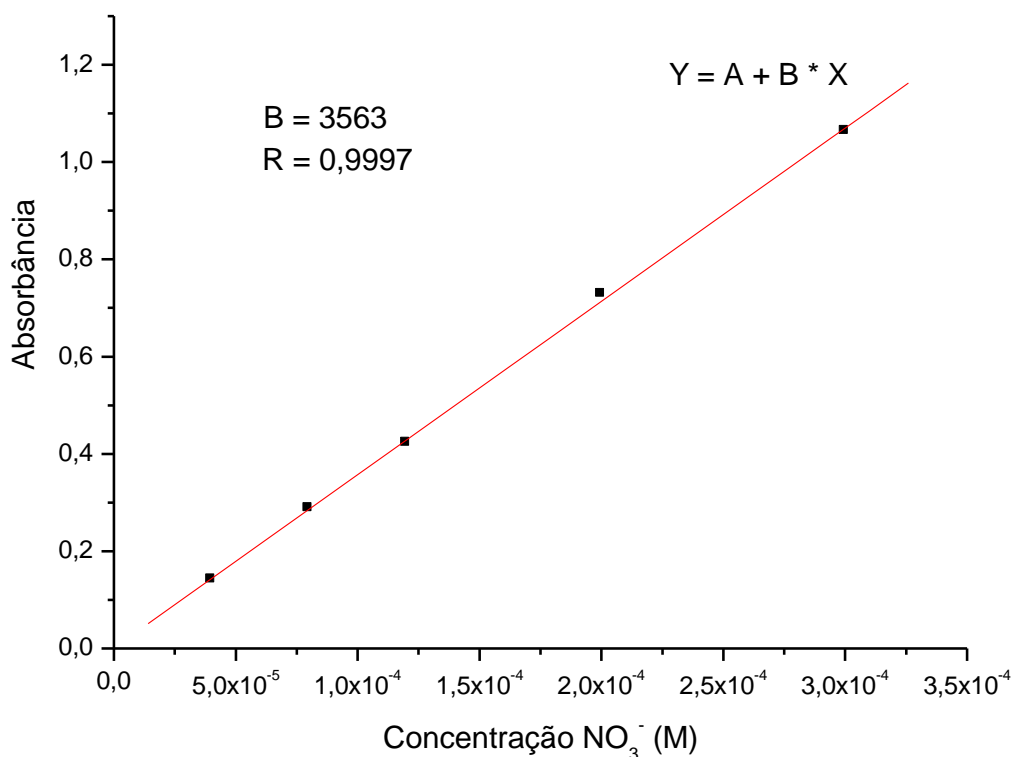


Gráfico 2: Ajuste da reta aos pontos obtidos pelas determinações diretas no comprimento de onda igual a 220 nm para as soluções-padrão.

A absorptividade molar para este produto pode ser obtida pelo coeficiente angular da reta obtida no ajuste linear da curva-padrão. Este valor corresponde a $3,56 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\delta = 0,03 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Absortividade em 230 nm

Com objetivo de avaliar a absorptividade molar do íon nitrato em solução no comprimento de onda de 230 nm e partindo da solução de trabalho de nitrato de concentração $1,000 \times 10^{-3} \text{ M}$, produziu-se as seguintes diluições (tabela 5):

Tabela 5

Alíquota de solução de trabalho de nitrato de potássio $1,000 \times 10^{-3}M$ (mL)	Volume Final (mL)	Concentração final (M)
15,0	50,0	$3,00 \times 10^{-4}$
20,0	50,0	$4,00 \times 10^{-4}$
30,0	50,0	$6,00 \times 10^{-4}$
40,0	50,0	$8,00 \times 10^{-4}$
50,0	50,0	$1,00 \times 10^{-3}$

As soluções-padrão foram analisadas por intermédio do espectrofotômetro UV-visível Camspec M550, no comprimento de onda igual a 230 nm, utilizando-se de uma cubeta de quartzo de caminho ótico igual a 1cm. Os resultados são apresentados na tabela 6 e no gráfico 3.

Tabela 6

Concentração de nitrato (M) – solução padrão	Absorbância em 230 nm	δ
$3,00 \times 10^{-4}$	0,138	0,001
$4,00 \times 10^{-4}$	0,202	0,000
$6,00 \times 10^{-4}$	0,299	0,007
$8,00 \times 10^{-4}$	0,413	0,000
$1,00 \times 10^{-3}$	0,521	0,002

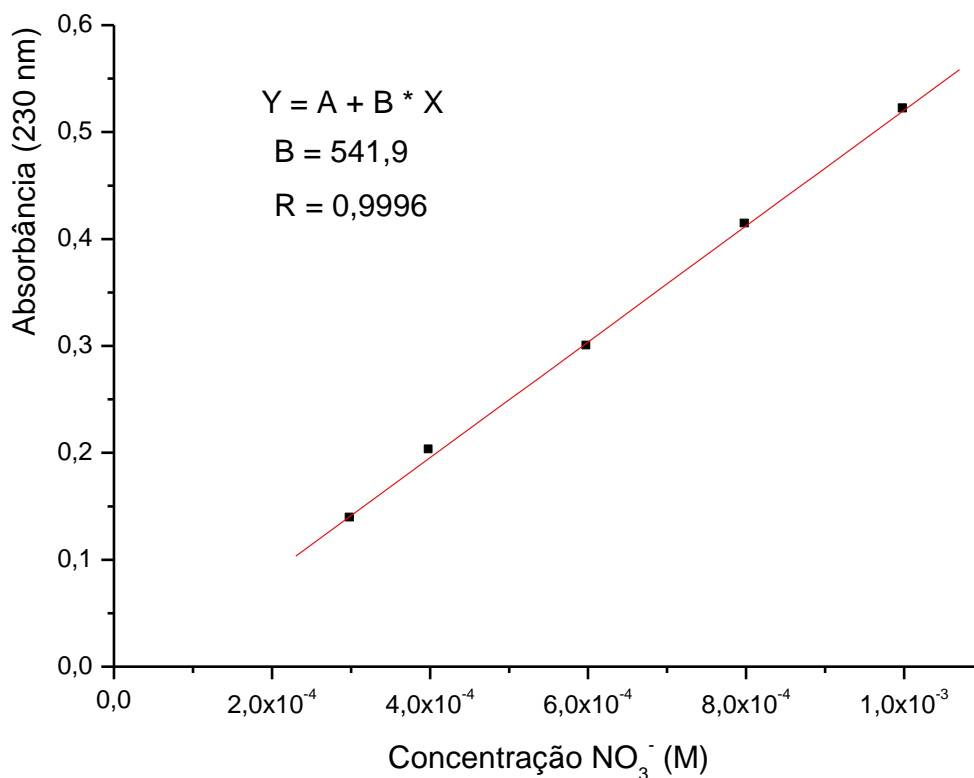


Gráfico 3: Ajuste da reta aos pontos obtidos pelas determinações no comprimento de onda igual a 230 nm para as soluções-padrão

A absorvidade molar deste método para o nitrato corresponde a $540 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\delta = 12 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

4.3 Influência de cloreto e pH, isolados e concomitantemente, na determinação de nitrato pelo ultravioleta

Investigou-se, por metodologia similar a do item anterior, a influência da concentração de cloreto nas determinações de nitrato no comprimento de onda de 220 nm.

4.3.1 Absorção em 220 nm de soluções de nitrato em diferentes concentrações de ácido sulfúrico, sem concentrações apreciáveis de cloreto.

Utilizando as soluções de nitrato de potássio e ácido sulfúrico, prepararam-se as 12 soluções que são apresentadas nas tabelas 7, 8, 9 e 10 a seguir. Às soluções apresentadas na tabela 7 (BS1, BS2 e BS3) não foram adicionados solução de nitrato de potássio, sendo estas as soluções-branco. As soluções apresentadas na tabela 8 (S1, S2 e S3) tiveram, cada uma delas, a adição de 4,00 mL de solução-padrão de nitrato de potássio ($1,000 \times 10^{-3}$ M), produzindo uma concentração final de nitrato igual a $4,00 \times 10^{-5}$ M. Já as soluções apresentadas na tabela 9 (S4, S5 e S6) tiveram, cada uma delas, a adição de 12,0 mL de solução-padrão de nitrato de potássio, produzindo uma concentração final de nitrato igual a $1,20 \times 10^{-4}$ M. Por fim, soluções apresentadas na tabela 9 (S7, S8 e S9) tiveram, cada uma delas, a adição de 30,0 mL de solução-padrão de nitrato de potássio, produzindo uma concentração final de nitrato igual a $3,00 \times 10^{-4}$ M.

Tabela 7

Nome da solução	Volume de ácido sulfúrico 2M (mL)	Volume final (mL)	Concentração final de ácido sulfúrico (M)
BS1	5,00	100,0	0,1
BS2	0,50	100,0	0,01
BS3	0,050	100,0	0,001

Soluções-branco, sem adição de nitrato de potássio

Tabela 8

Nome da solução	Volume de ácido sulfúrico 2 M (mL)	Volume final (mL)	Concentração final de ácido sulfúrico (M)
S1	5,00	100,0	0,1
S2	0,50	100,0	0,01
S3	0,050	100,0	0,001

Concentração final de nitrato igual a 4×10^{-5} M; Volume de solução de nitrato de potássio 1×10^{-3} M adicionado: 4,00 mL

Tabela 9

Nome da solução	Volume de ácido sulfúrico 2 M (mL)	Volume final (mL)	Concentração final de ácido sulfúrico (M)
S4	5,00	100,0	0,1
S5	0,50	100,0	0,01
S6	0,050	100,0	0,001

Concentração de nitrato igual a $1,2 \times 10^{-4}$ M; Volume de solução de nitrato de potássio 1×10^{-3} M adicionado: 12,00 mL

Tabela 10

Nome da solução	Volume de ácido sulfúrico 2M (mL)	Volume final (mL)	Concentração final de ácido sulfúrico (M)
S7	5,00	100,0	0,1
S8	0,50	100,0	0,01
S9	0,050	100,0	0,001

Concentração final de nitrato igual a $3,0 \times 10^{-4}$ M; Volume de solução de nitrato de potássio 1×10^{-3} M adicionado: 30,0 mL

O pH de cada uma dessas soluções (S1, S2, S3, S4, S5, S7, S8, S9, BS1, BS2 e BS3) foi aferido utilizando eletrodo de vidro calibrado conectado a um potenciômetro. Sendo os valores obtidos apresentados na seguinte tabela (tabela 11), junto aos valores de absorbância, medidos no comprimento de onda de 220 nm com auxílio de cubeta de quartzo, em espectrofotômetro. Os dados são apresentados na seguinte tabela (Tabela 11).

Tabela 11

Nome da solução	pH medido	Absorbância em 220 nm	δ
BS1	0,84	0,002	0,000
BS2	1,72	0,002	0,000
BS3	2,73	0,003	0,000
S1	0,84	0,142	0,001
S2	1,73	0,140	0,001

S3	2,74	0,142	0,000
S4	0,82	0,421	0,002
S5	1,71	0,422	0,000
S6	2,76	0,422	0,002
S7	0,83	1,058	0,001
S8	1,73	1,058	0,001
S9	2,74	1,061	0,003

O seguinte gráfico (Gráfico 3) foi produzido utilizando-se valores aproximados para cada pH (0,8 , 1,7 e 2,7). Os valores de absorbância de cada uma das soluções foram subtraídas de suas respectivas ‘soluções-branco’.

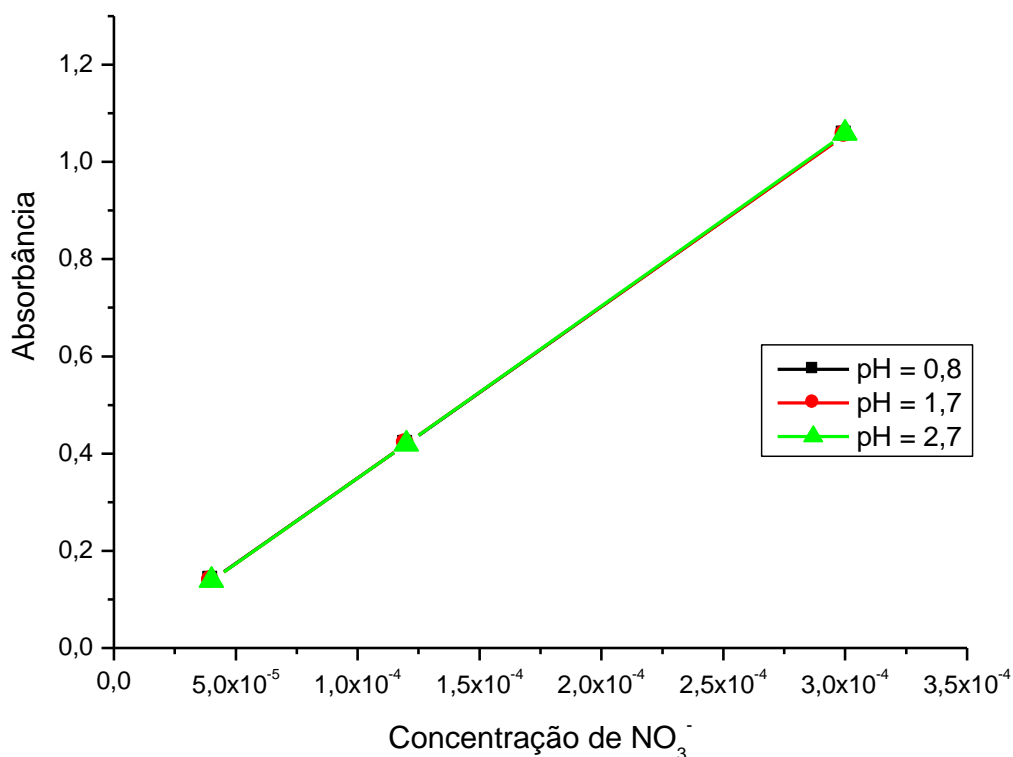


Gráfico 3: A variação da absorbância de uma solução de nitrato em função do pH. Os quadrados negros representam os pontos referentes às soluções com valor de pH aproximadamente igual a 0,8. Os círculos vermelhos representam os pontos referentes às soluções com valor de pH aproximadamente igual a 0,8. Os triângulos verdes representam os pontos referentes às soluções valor de pH aproximadamente igual a 2,7.

Os pontos e a reta ajustada entre eles se sobrepõem, no gráfico 3, desta forma, é possível observar praticamente nenhuma variação na absorbância do nitrato em função do pH na ausência de íons cloreto.

4.3.3 Absorção em 220 nm de soluções de nitrato contendo diferentes concentrações de cloreto em pH neutro

Utilizando as soluções de nitrato de potássio e cloreto de sódio, anteriormente citadas, produziu-se as seguintes soluções salinas (tabelas 12, 13, 14 e 15), em pH neutro. Às soluções

apresentados na tabela 12 (BA1, BA2 e BA3) não foram adicionados solução de nitrato de potássio ($1,000 \times 10^{-3} \text{M}$), sendo estas as soluções-branco. Às soluções apresentadas na tabela 13 (A1, A2 e A3) realizou-se, cada, adição de 4,00 mL de solução-padrão de nitrato de potássio ($1,000 \times 10^{-3} \text{M}$), produzindo uma concentração final de nitrato igual a $4,00 \times 10^{-5} \text{M}$. Já as soluções apresentadas na tabela 14 (A4, A5 e A6) tiveram, cada, a adição de 12,0 mL de solução-padrão de nitrato de potássio ($1,000 \times 10^{-3} \text{M}$), produzindo uma concentração final de nitrato igual a $1,20 \times 10^{-4} \text{M}$. Por fim, soluções apresentadas na tabela 15 (A7, A8 e A9) tiveram, cada, a adição de 30,0 mL de solução-padrão de nitrato de potássio ($1,000 \times 10^{-3} \text{M}$), produzindo uma concentração final de nitrato igual a $3,00 \times 10^{-4} \text{M}$.

Tabela 12

Nome da solução	Volume de cloreto de sódio 3M (mL)	Volume final (mL)	Concentração final de Cloreto (M)
BA1	1,00	100,0	0,03
BA2	3,30	100,0	0,10
BA3	10,0	100,0	0,30

Soluções em 'branco'; sem adição da solução de nitrato.

Tabela 13

Nome da solução	Volume de cloreto de sódio 3M adicionado (mL)	Volume final (mL)	Concentração final de Cloreto (M)
A1	1,00	100,0	0,03
A2	3,30	100,0	0,10
A3	10,0	100,0	0,30

Concentração de nitrato igual a $4,00 \times 10^{-5}$ M; Volume de solução de nitrato de potássio $1,000 \times 10^{-3}$ M adicionado: 4,00 mL

Tabela 14

Nome da solução	Volume de cloreto de sódio 3M (mL)	Volume final (mL)	Concentração final de Cloreto (M)
A4	1,00	100,0	0,03
A5	3,30	100,0	0,1
A6	10,0	100,0	0,3

Concentração de nitrato igual a $1,20 \times 10^{-4}$ M; Volume de solução de nitrato de potássio $1,000 \times 10^{-3}$ M adicionado: 12,0 mL

Tabela 15

Nome da solução	Volume de cloreto de sódio 3M (mL)	Volume (mL)	final	Concentração final de Cloreto (M)
A7	1,00	100,0		0,03
A8	3,30	100,0		0,10
A9	10,0	100,0		0,30

Concentração de nitrato igual a $3,00 \times 10^{-4}$ M; Volume de solução de nitrato de potássio $1,000 \times 10^{-3}$ M adicionado: 30,0 mL

As absorvâncias para as soluções anteriores(BA1, BA2, BA3, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8 e A9) valores obtidos apresentados na seguinte tabela (tabela 16), medidos, em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 220 nm com auxílio de cubeta de quartzo.

Tabela 16

Nome da solução	Absorbância em 220 nm	δ
BA1	0,004	0,000
BA2	0,003	0,000
BA3	0,003	0,000
A1	0,142	0,001
A2	0,141	0,002
A3	0,142	0,001
A4	0,420	0,000
A5	0,422	0,000
A6	0,423	0,002
A7	1,063	0,004
A8	1,054	0,000
A9	1,055	0,001

O seguinte gráfico (Gráfico 4) foi realizado utilizando-se os valores de absorbância de cada uma das soluções subtraídas de suas respectivas ‘soluções-branco’.

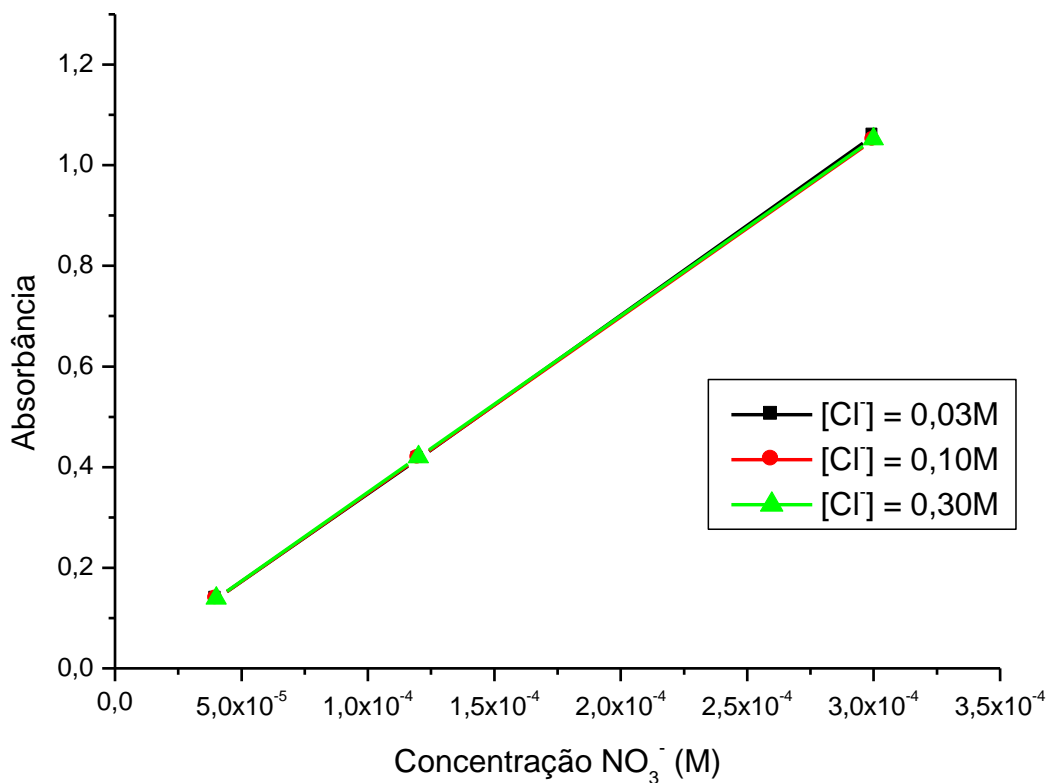


Gráfico 4: Os quadrados negros representam os pontos referentes às soluções com concentração de cloreto igual a 0,03M. Os círculos vermelhos representam os pontos referentes às soluções com concentração de cloreto igual a 0,10M. Os triângulos verdes representam os pontos referentes às soluções com concentração de cloreto igual a 0,30M.

Os pontos e as retas ajustadas, no gráfico 4, se sobrepõem, desta forma, é possível observar praticamente nenhuma variação na absorbância em função da concentração de cloreto em pH neutro.

4.3.5 Soluções contendo nitrato, cloreto e ácido sulfúrico

4.3.5.1 Interferência do cloreto em pH aproximadamente 0.

Utilizando os 3 reagentes citados anteriormente – nitrato de potássio, cloreto de sódio e ácido sulfúrico- preparou-se as seguintes soluções (tabela 17). Às soluções apresentadas na

tabela 17, realizou-se adição de 50,0mL de ácido sulfúrico 2M, cada, de forma a produzir uma concentração final de ácido sulfúrico igual 1M.

Tabela 17

Nome da solução	Volume de solução KNO ₃ 1,0 x 10 ⁻³ M (mL)	Volume de solução NaCl 3 M (mL)	Volume Final (mL)	Concentração final de NO ₃ ⁻ (M)	Concentração final de Cl ⁻ (M)
BC1*	0	1,00	100,0	0	0,03
BC2*	0	3,30	100,0	0	0,10
BC3*	0	10,0	100,0	0	0,30
C11	3,00	1,00	100,0	3,00 x 10 ⁻⁵	0,03
C12	3,00	3,30	100,0	3,00 x 10 ⁻⁵	0,10
C13	3,00	10,0	100,0	3,00 x 10 ⁻⁵	0,30
C21	7,00	1,00	100,0	7,00 x 10 ⁻⁵	0,03
C22	7,00	3,30	100,0	7,00 x 10 ⁻⁵	0,10
C23	7,00	10,0	100,0	7,00 x 10 ⁻⁵	0,30
C31	15,00	1,00	100,0	1,50 x 10 ⁻⁴	0,03
C32	15,00	3,30	100,0	1,50 x 10 ⁻⁴	0,10
C33	15,00	10,0	100,0	1,50 x 10 ⁻⁴	0,30

Volume de ácido sulfúrico 2 M adicionado a cada uma das soluções: 50,00 mL. Concentração final de ácido sulfúrico: 1M.

Os valores de pH das soluções finais foram aferidos utilizando-se eletrodo de vidro calibrado em relação a solução de ácido clorídrico padronizado 1 M (tendo pH exatamente igual a 0). As absorvâncias(no comprimento de onda de 220 nm) das soluções apresentadas na tabela 17 foram medidas em espectrofotômetro mediante uso de cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 cm. Ambos os resultados são apresentados na tabela a seguir (tabela 18)

Tabela 18

Nome da solução	pH medido	Absorvância em 220 nm	δ
BC1*	0,00	0,003	0,000
BC2*	0,01	0,004	0,000
BC3*	0,00	0,003	0,000
C11	0,02	0,138	0,001
C12	0,01	0,154	0,002
C13	0,01	0,163	0,001
C21	0,03	0,281	0,002
C22	0,04	0,309	0,000
C23	0,01	0,326	0,001
C31	0,00	0,633	0,004
C32	0,01	0,672	0,001
C33	0,00	0,698	0,003

O seguinte gráfico (Gráfico 5) foi feito utilizando as absorvâncias em função da concentração de nitrato para as soluções C11, C21 e C31 (Concentração final de cloreto igual a 0,03M). As absorvâncias apresentadas no gráfico são a diferença da absorvância medida (apresentada na tabela 18) pela absorvância das ‘soluções-branco’ (BC1, BC2 e BC3).

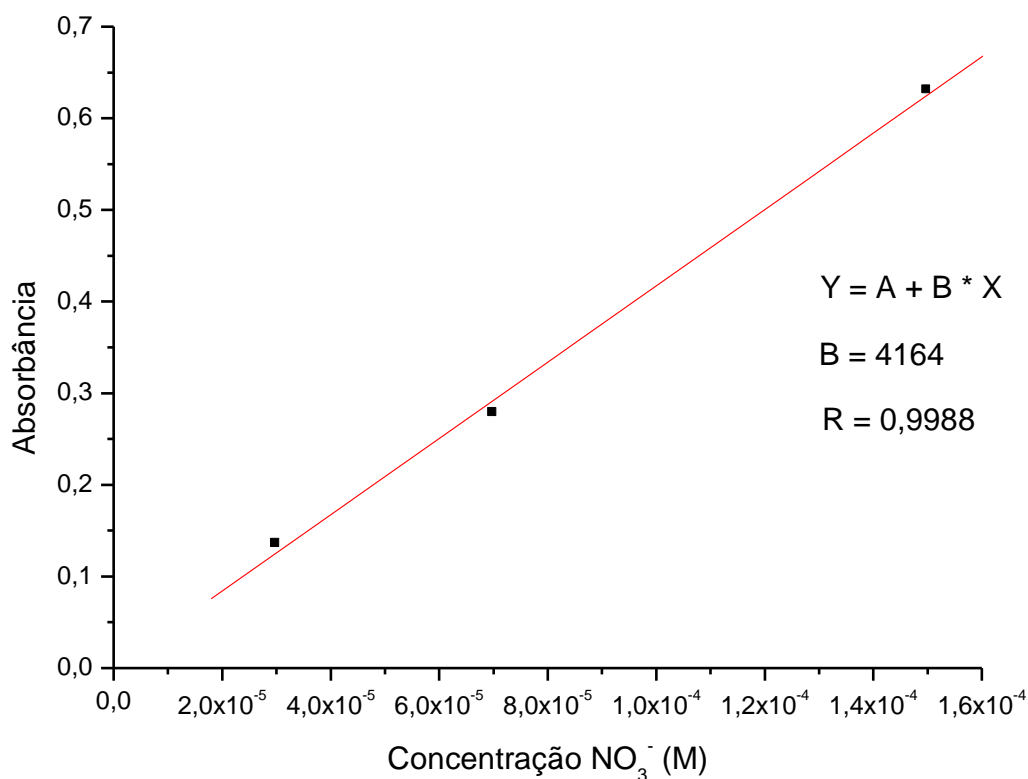


Gráfico 5: Absorvância em 220 nm em função da concentração molar de nitrato para concentração de cloreto igual a 0,03M e pH aproximadamente 0

Para concentração de cloreto igual a 0,03M e pH aproximadamente 0 a absorvidade molar é: $4,16 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, segundo o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos, segundo o gráfico anterior(gráfico 5). O desvio foi: $\delta = 0,03 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

O gráfico 6, a seguir, foi feito utilizando as absorvâncias em função da concentração de nitrato para as soluções C12, C22 e C32 (Concentração final de cloreto igual a 0,1M). As absorvâncias apresentadas no gráfico são a diferença da absorvância medida(apresentadas na tabela 18) pela absorvância das ‘soluções-branco’ (BC1, BC2 e BC3).

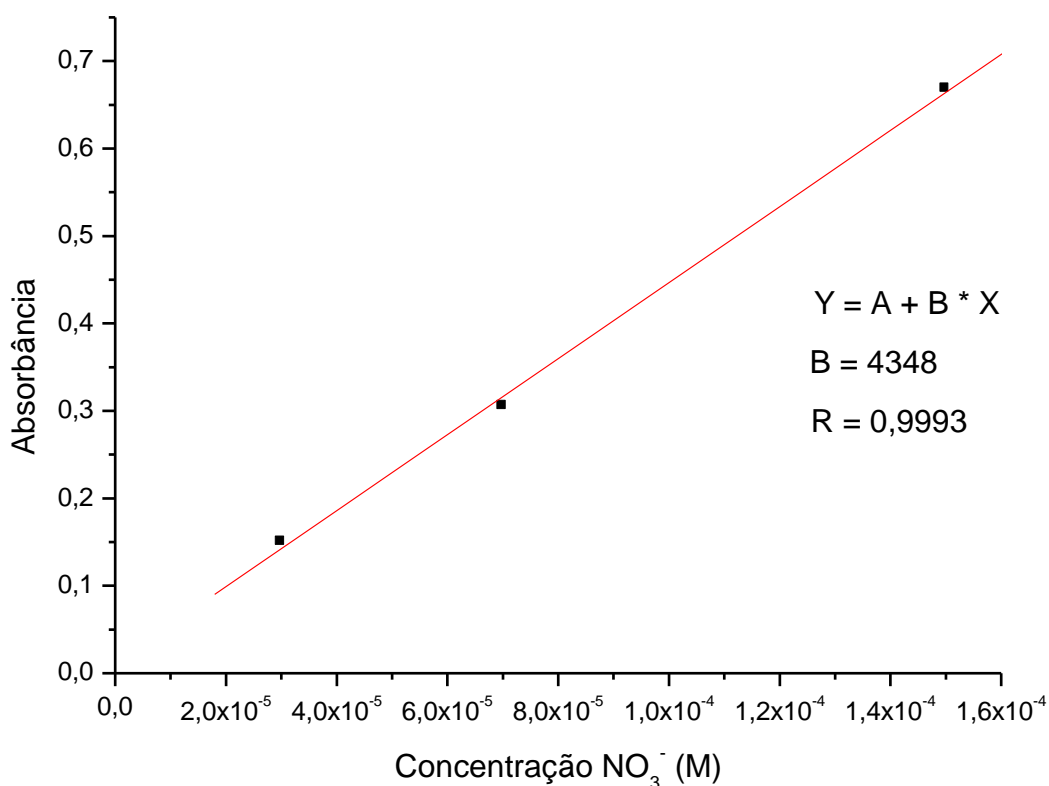


Gráfico 6: Absorvância em função da concentração molar de nitrato para concentração de cloreto igual a 0,1M e pH aproximadamente 0.

Para concentração de cloreto igual a 0,1M e pH aproximadamente 0 a absorvidade molar é: $4,35 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, segundo o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos, segundo o gráfico anterior(gráfico 6). O desvio foi: $\delta = 0,01 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

O gráfico 7, por sua vez, foi feito utilizando as absorvâncias em função da concentração de nitrato para as soluções C13, C23 e C33 (Concentração final de cloreto igual a 0,3M). As absorvâncias apresentadas no gráfico são a diferença da absorvância medida(apresentadas na tabela 18) pela absorvância das 'soluções-branco' (BC1, BC2 e BC3).

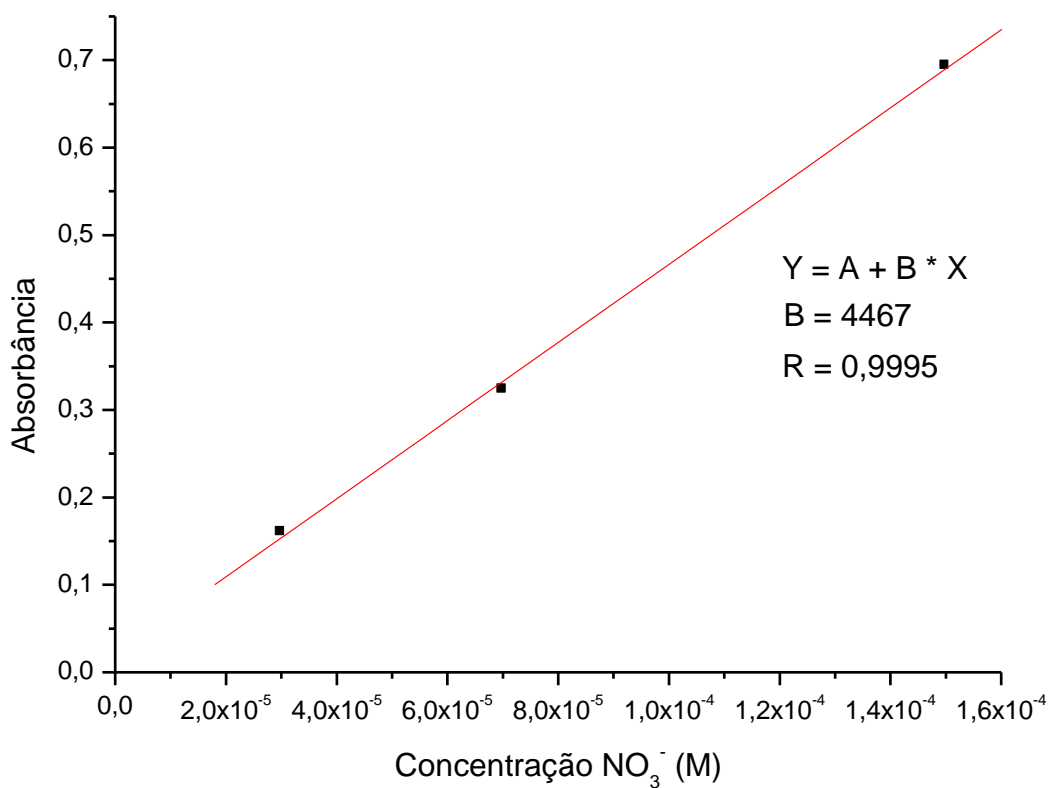


Gráfico 7: Absorvância em função da concentração molar de nitrato, para concentração de cloreto igual a 0,30M e pH aproximadamente 0

Para concentração de cloreto igual a 0,30M e pH aproximadamente 0 a absorvidade molar é: $4,47 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, segundo o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos, segundo o gráfico anterior(gráfico 7). O desvio foi: $\delta = 0,02 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Pode-se notar a influência na absortividade molar do nitrato em 220 nm pela adição de íons cloreto em pH ácido. O gráfico 8 demonstra essa diferença ao apresentar simultaneamente as três retas ajustadas aos pontos obtidos.

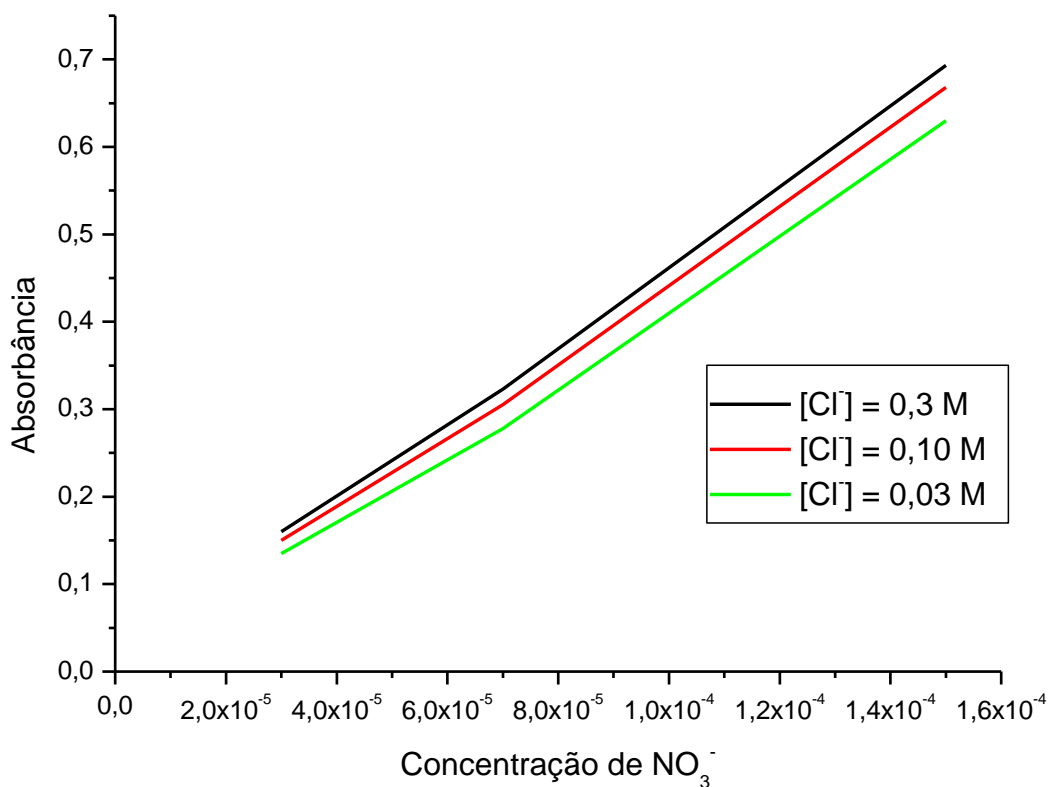


Gráfico 8: A concentração de cloreto interfere diretamente na análise de nitratos pela medida da absorbância no ultravioleta (220 nm) se o pH for aproximadamente igual a 0.

4.3.5.2 Interferência do cloreto em pH aproximadamente 1

Utilizando os 3 reagentes citados anteriormente – nitrato de potássio, cloreto de sódio e ácido sulfúrico- preparou-se as seguintes soluções (tabela 19). A cada uma das soluções adicionou-se também 5,00 mL de solução de ácido sulfúrico 2M.

Tabela 19

Nome da solução	Volume de solução KNO ₃ 1,0 x 10 ⁻³ M (mL)	Volume de solução NaCl 3 M (mL)	Volume Final (mL)	Concentração final de NO ₃ ⁻ (M)	Concentração final de Cl ⁻ (M)
BD1*	0	1,00	100,0		0,03
BD2*	0	3,30	100,0		0,10
BD3*	0	10,0	100,0		0,30
D11	3,00	1,00	100,0	3,00 x 10 ⁻⁵	0,03
D12	3,00	3,30	100,0	3,00 x 10 ⁻⁵	0,10
D13	3,00	10,0	100,0	3,00 x 10 ⁻⁵	0,30
D21	7,00	1,00	100,0	7,00 x 10 ⁻⁵	0,03
D22	7,00	3,30	100,0	7,00 x 10 ⁻⁵	0,10
D23	7,00	10,0	100,0	7,00 x 10 ⁻⁵	0,30
D31	15,00	1,00	100,0	1,50 x 10 ⁻⁴	0,03
D32	15,00	3,30	100,0	1,50 x 10 ⁻⁴	0,10
D33	15,00	10,0	100,0	1,50 x 10 ⁻⁴	0,30

Volume de ácido sulfúrico 2 M adicionado a cada uma das soluções: 5,00 mL. Concentração final aproximada de ácido sulfúrico: 0,1M.

Os valores de pH das soluções finais foram aferidos utilizando-se eletrodo de vidro calibrado. As absorvâncias das soluções apresentadas na tabela 19 foram medidas em espectrofotômetro mediante uso de cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 cm. Ambos os resultados são apresentados na tabela a seguir (tabela 20)

Tabela 20

Nome da solução	pH medido	Absorvância (220 nm)	δ
BD1*	0,80	0,001	0,000
BD2*	0,83	0,000	0,000
BD3*	0,81	0,001	0,001
D11	0,83	0,130	0,002
D12	0,83	0,140	0,001
D13	0,82	0,148	0,001
D21	0,84	0,257	0,003
D22	0,88	0,270	0,003
D23	0,83	0,281	0,001
D31	0,84	0,584	0,003
D32	0,81	0,601	0,004
D33	0,82	0,612	0,004

Os seguintes gráficos (gráfico 9, gráfico 10 e gráfico 11) foram produzidos utilizando-se os valores de absorbância de soluções de nitrato contendo concentração de cloreto igual a 0,03M (D11, D21 e D31, no gráfico 9), 0,1M (D12, D22, D32, no gráfico 10) e 0,3 M (D13, D23, D33, no gráfico 11) subtraídas as absorbâncias da ‘solução-branco’ relativas a cada (respectivamente BD1, BD2 e BD3).

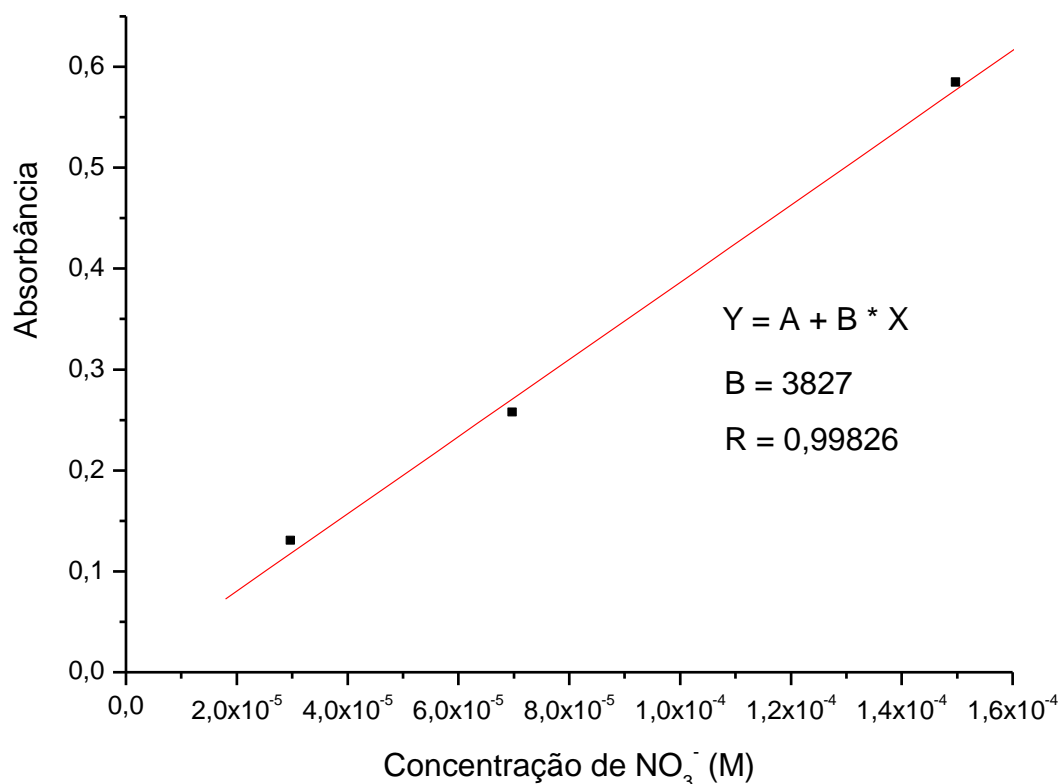


Gráfico 9: Absorbância em função da concentração molar de nitrato, para concentração de cloreto igual a 0,03M e pH aproximadamente 1

Para concentração de cloreto igual a 0,03M e pH aproximadamente 1, a absorvidade molar é: $3,83 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, segundo o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos, baseado no gráfico anterior(gráfico 9). O desvio foi: $\delta = 0,03 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

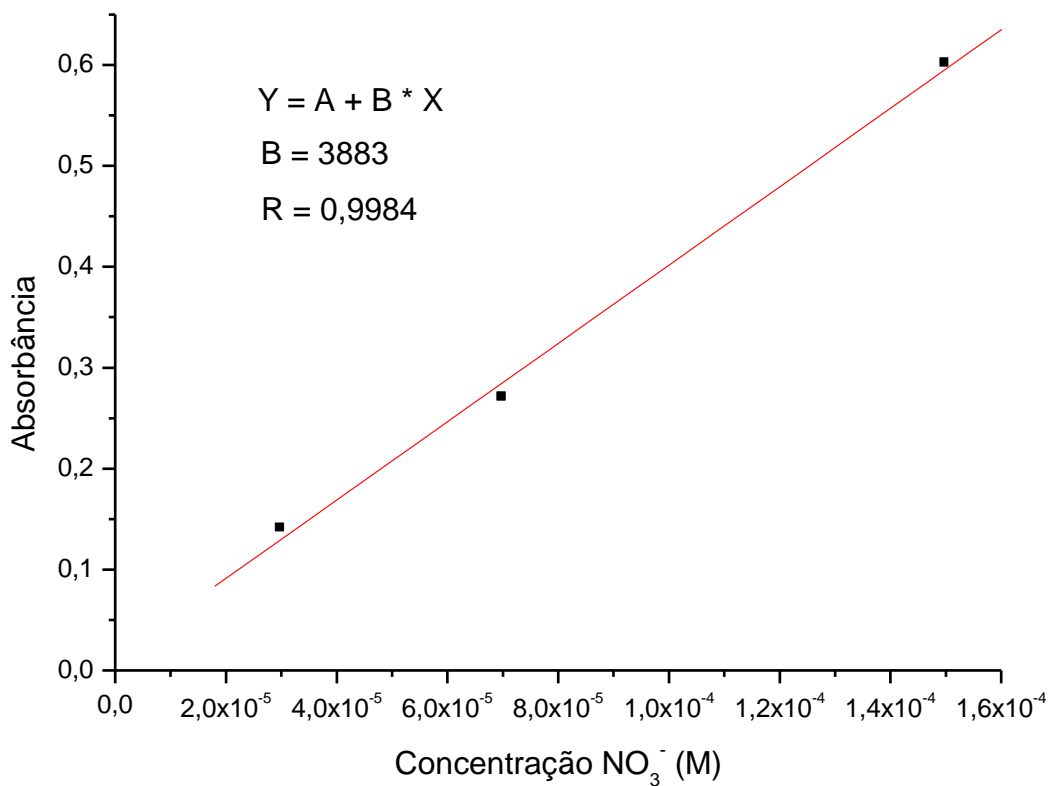


Gráfico 10: Absorbância em função da concentração molar de nitrato, para concentração de cloreto igual a 0,1M e pH aproximadamente 1

Para concentração de cloreto igual a 0,10M e pH aproximadamente 1, a absorvidade molar é: $3,88 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, segundo o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos, baseado no gráfico anterior(gráfico 10). O desvio foi: $\delta = 0,02 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

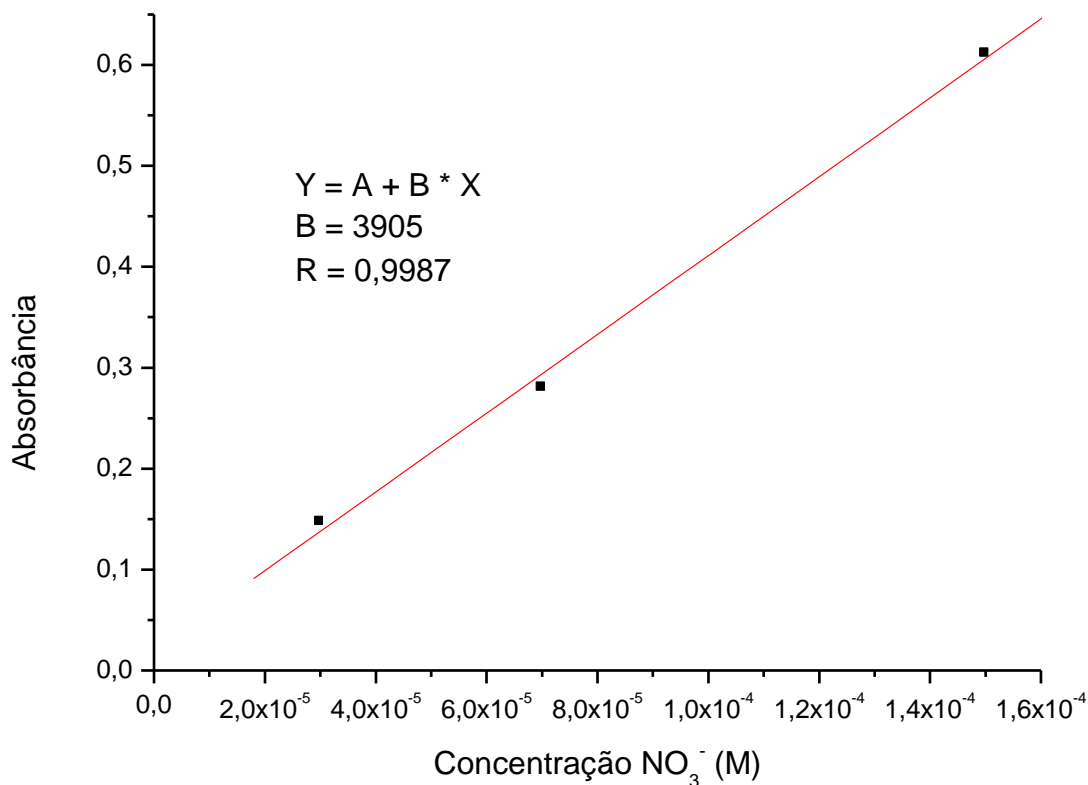


Gráfico 11: Absorbância em função da concentração molar de nitrato, para concentração de cloreto igual a 0,3M e pH aproximadamente 1

Para concentração de cloreto igual a 0,30M e pH aproximadamente 1, a absortividade molar é: $3,91 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, segundo o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos, baseado no gráfico anterior(gráfico 9). O desvio foi: $\delta = 0,02 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

O gráfico 12 apresenta um comparativo entre os gráficos 9, 10 e 11. Pode-se observar então a influência de diferentes concentrações de cloreto (em pH aproximadamente igual a 1) nas absorbâncias de soluções de nitrato.

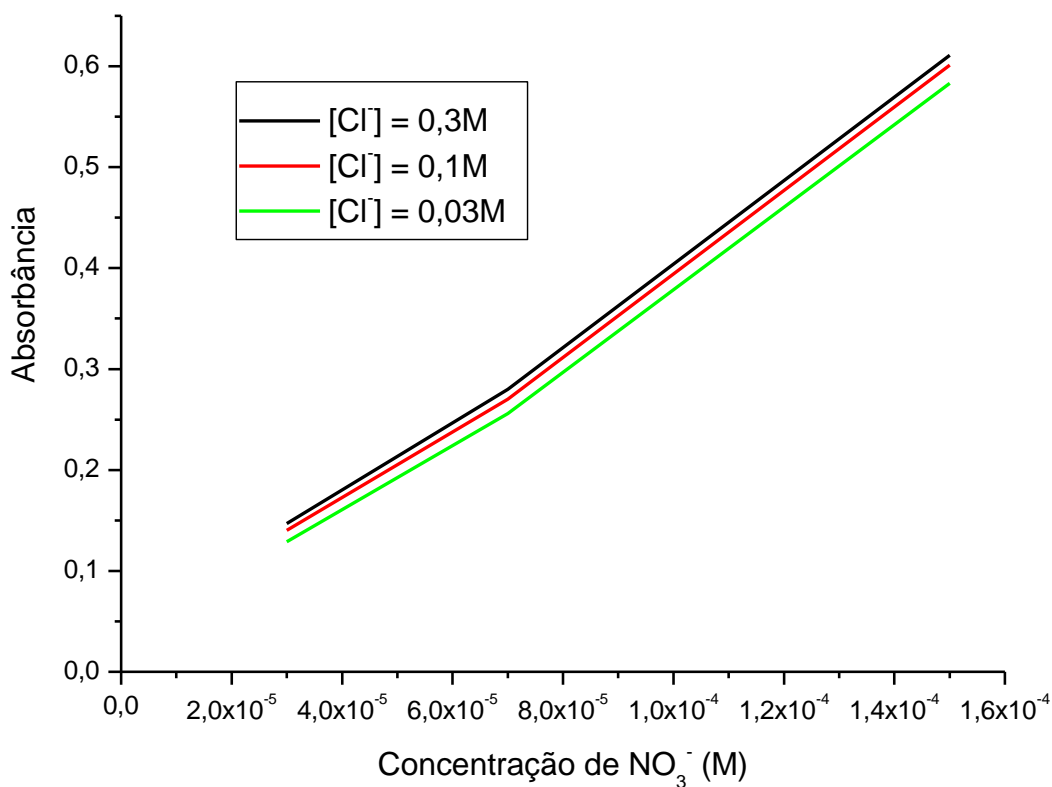


Gráfico 12: demonstra a influência de diferentes concentrações de cloreto (em pH aproximadamente igual a 1) nas absorbâncias de soluções de nitrato

4.3.5.3 Interferência do cloreto em pH aproximadamente 2

Utilizando os 3 reagentes citados anteriormente – nitrato de potássio, cloreto de sódio e ácido sulfúrico- preparou-se as seguintes soluções (tabela 21). A cada uma das soluções adicionou-se também 0,50mL de solução de ácido sulfúrico 2M.

Tabela 21

Nome da solução	Volume de solução de nitrato de potássio $1,0 \times 10^{-3}$ M (mL)	Volume de solução de cloreto de sódio 3 M (mL)	Volume Final (mL)	Concentração final de NO_3^- (M)	Concentração final de cloreto (M)
BE1*	0	1,00	100,0		0,03
BE2*	0	3,30	100,0		0,10
BE3*	0	10,0	100,0		0,30
E11	3,00	1,00	100,0	$3,00 \times 10^{-5}$	0,03
E12	3,00	3,30	100,0	$3,00 \times 10^{-5}$	0,10
E13	3,00	10,0	100,0	$3,00 \times 10^{-5}$	0,30
E21	7,00	1,00	100,0	$7,00 \times 10^{-5}$	0,03
E22	7,00	3,30	100,0	$7,00 \times 10^{-5}$	0,10
E23	7,00	10,0	100,0	$7,00 \times 10^{-5}$	0,30
E31	15,00	1,00	100,0	$1,50 \times 10^{-4}$	0,03
E32	15,00	3,30	100,0	$1,50 \times 10^{-4}$	0,10
E33	15,00	10,0	100,0	$1,50 \times 10^{-4}$	0,30

O pH das soluções finais foram aferidos utilizando-se eletrodo de vidro calibrado. Mediante uso de cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 cm, as absorvâncias das soluções apresentadas na tabela 21 foram medidas em espectrofotômetro. Ambos os resultados são apresentados na tabela a seguir (tabela 22)

Tabela 22

Nome da solução	pH medido	Absorbância (220 nm)	δ
BE1*	1,80	0,001	0,000
BE2*	1,73	0,003	0,001
BE3*	1,70	0,004	0,001
E11	1,77	0,108	0,000
E12	1,74	0,110	0,002
E13	1,78	0,112	0,001
E21	1,72	0,248	0,002
E22	1,78	0,249	0,002
E23	1,69	0,253	0,002
E31	1,73	0,536	0,003
E32	1,73	0,538	0,001
E33	1,72	0,540	0,004

O seguinte gráfico (Gráfico 13) foi realizado utilizando-se os valores de absorbância de cada uma das soluções subtraídas de suas respectivas ‘soluções-branco’. As soluções contendo concentração de cloreto igual a 0,03M (E11, E21 e E31) estão representadas pelos triângulos e linha verdes. As soluções contendo concentração de cloreto igual a 0,10M (E12, E22 e E32) estão representadas pelos círculos e linhas vermelhos. As soluções contendo

concentração de cloreto igual a 0,30M (E13, E23, E33) estão representadas pelos quadrados linhas negros.

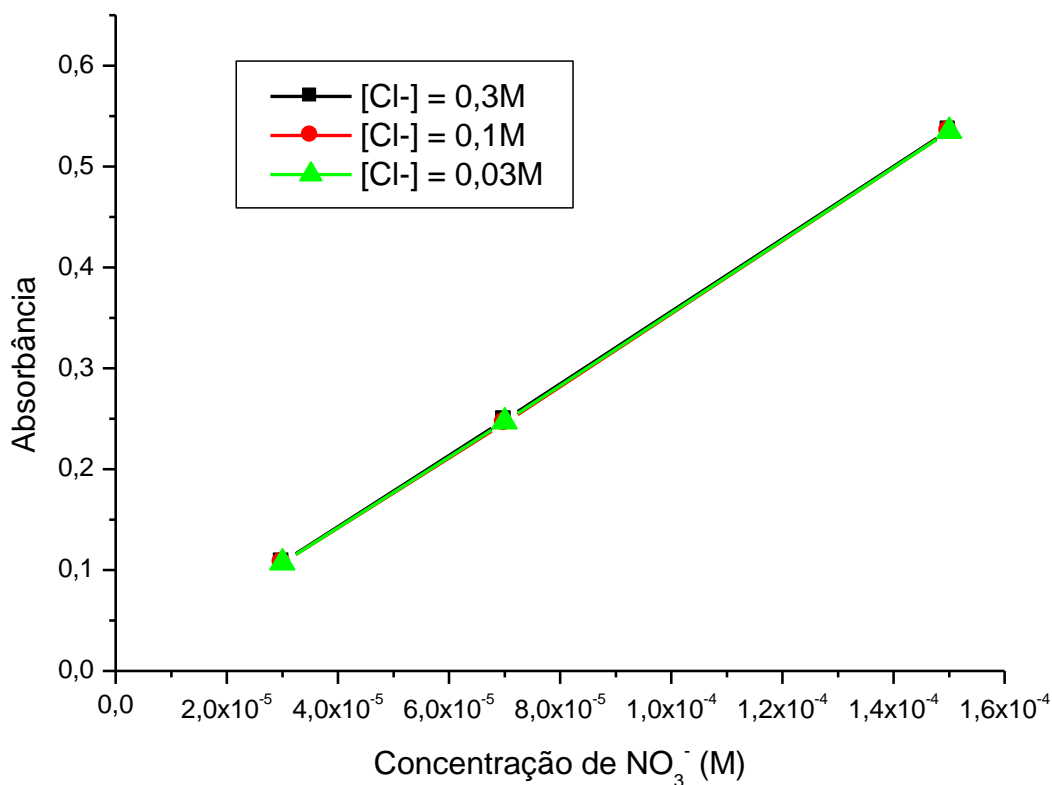


Gráfico 13: influência na absorção do íon nitrato devido aos íons cloretos em pH aproximadamente 2. Retas se sobrepõem.

O gráfico 14 apresenta o ajuste linear aos pontos obtidos para a absorbância de nitrato na concentração de cloreto igual a 0,10M e pH aproximadamente igual a 2. Como pode-se observar pelo gráfico, a interferência de cloreto é praticamente nula neste pH, desta forma, o coeficiente angular da reta ajustada (que corresponde a absorvidade molar no modelo de Lambert-Beer) deve ser igual a absorvidade molar, em 220 nm, encontrada para as concentrações de nitrato na ausência de interferentes.

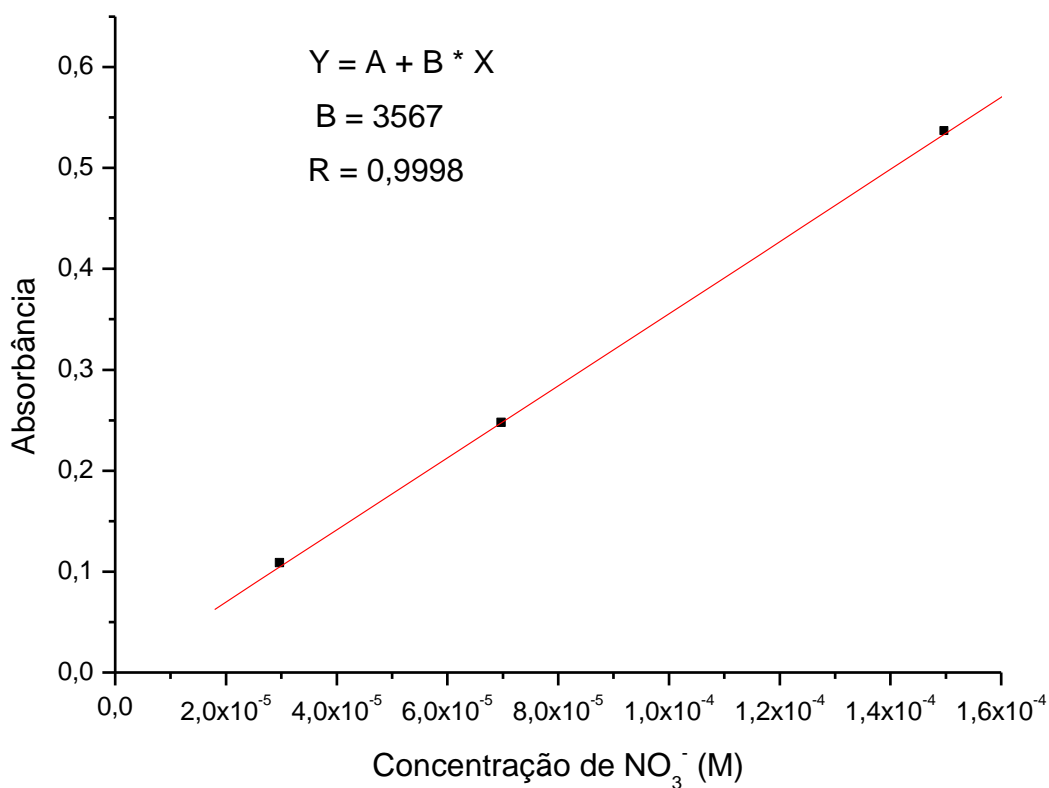


Gráfico 14: influência na absorção do íon nitrato devido aos íons cloretos em pH aproximadamente 2.

É possível observar que a interferência de cloreto é nula em pH aproximadamente 2 visto que a absorvidade molar ($3,57 \pm 0,04 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aproximadamente igual a obtida para a do método sem interferentes ($3,56 \pm 0,03 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

4.4 Interferência do nitrito na determinação no ultravioleta em 220 e 230 nm

Como citado anteriormente, nitrito interfere nesta determinação, pois também absorve neste comprimento de onda. Com fim de quantificar esta interferência, a absortividade molar do nitrito foi obtida por intermédio do uso de soluções-padrão de nitrito de sódio no comprimento de onda desejado (220 nm e 230 nm).

4.4.2 Curva padrão e absortividade molar

Utilizando a solução estoque de nitrito, dilui-se de forma a produzir as seguintes soluções apresentados na tabela 23:

Tabela 23

Volume de solução nitrito de sódio $3,550 \times 10^{-3}$ M (mL)	Volume total (mL)	Concentração final em nitrito (M)
2,00	100,0	$7,10 \times 10^{-5}$
3,00	100,0	$1,07 \times 10^{-4}$
5,00	100,0	$1,78 \times 10^{-4}$
10,0	100,0	$3,55 \times 10^{-4}$
13,0	100,0	$4,62 \times 10^{-4}$

As soluções padrão foram analisadas em espectrofotômetro camspec na região do ultravioleta, utilizando-se para tal de uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico. As absorbâncias em 220 e 230 nm foram obtidas e são apresentadas a seguir (tabela 24):

Tabela 24

Concentração nitrito nas soluções-padrão (M)	Absorbância em 220 nm	δ (Abs _{220 nm})	Absorbância em 230 nm	δ (Abs _{230 nm})
$7,10 \times 10^{-5}$	0,177	0,002	0,070	0,000
$1,07 \times 10^{-4}$	0,266	0,002	0,099	0,001
$1,78 \times 10^{-4}$	0,45	0,001	0,179	0,001
$3,55 \times 10^{-4}$	0,890	0,003	0,353	0,001
$4,62 \times 10^{-4}$	1,161	0,004	0,486	0,003

Os dados para as absorbâncias (em 220 nm) em função das concentrações de nitrito são apresentadas no gráfico a seguir (gráfico 15), assim como uma reta ajustada aos pontos.

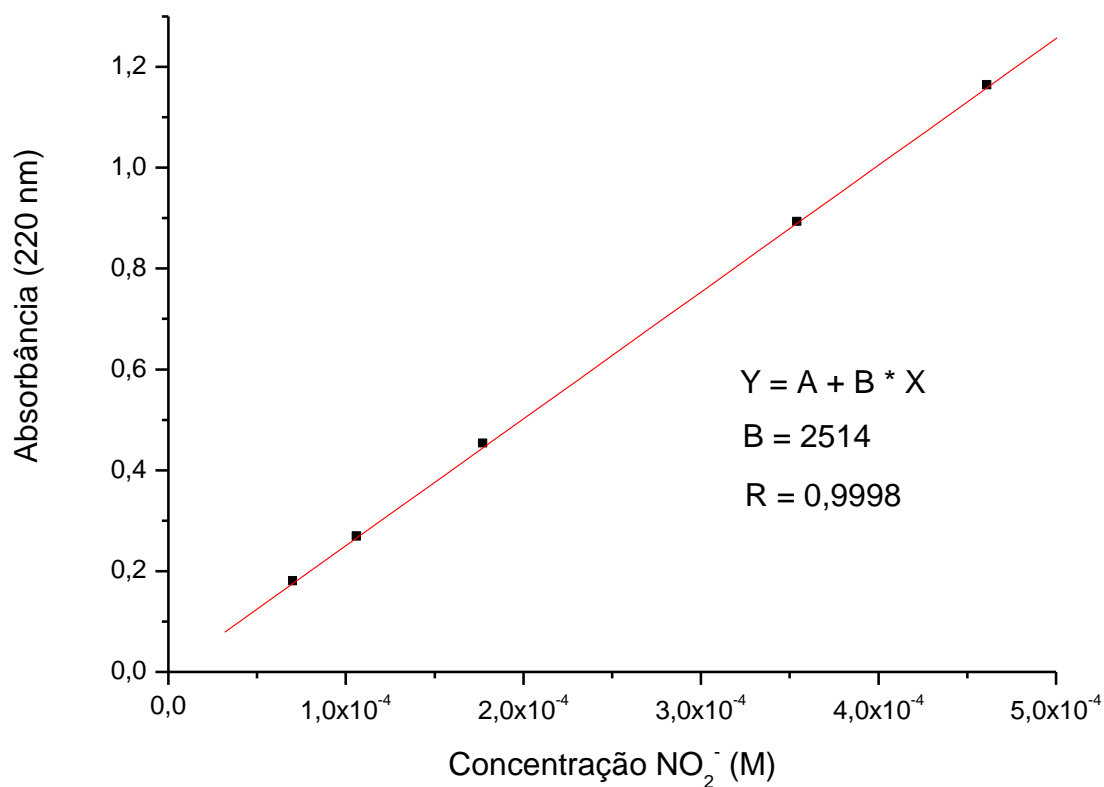


Gráfico 15: a absorbância para o nitrito em comprimento de onda igual a 220 nm em função da concentração.

O gráfico contendo as absorbâncias (em 230 nm) em função das concentrações de nitrito são apresentadas no gráfico 16, assim como o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos.

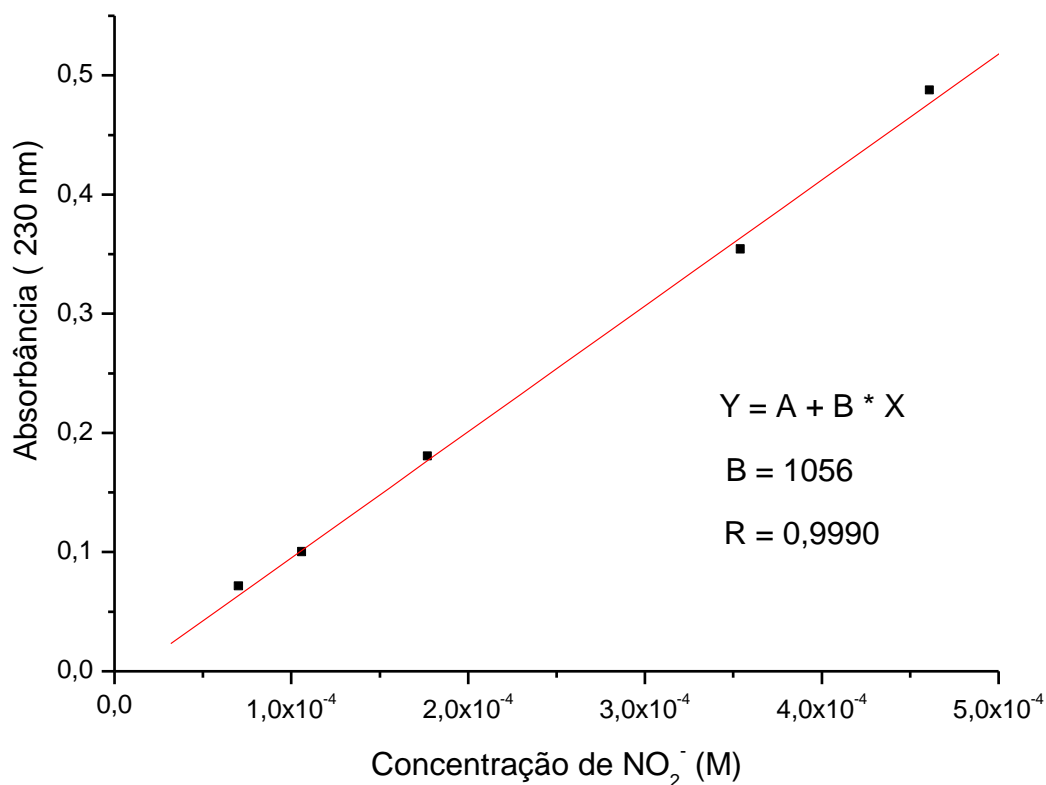


Gráfico 16: a absorvância para o nitrito em comprimento de onda igual a 230 nm em função da concentração de nitrito

Para o nitrito a absorvidade molar é de $2,51 \pm 0,02 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, em 220 nm. Em 230 a absorvidade é de $1,06 \pm 0,02 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

4.5 Determinação de nitrito pelo método de Griess

4.5.2 Curva-padrão e coeficiente de extinção molar

Partindo da solução de trabalho de nitrito de sódio, produziram-se as seguintes diluições apresentadas na tabela 25:

Tabela 25

Alíquota de solução de nitrito de sódio $3,55 \times 10^{-4}$ M	Volume final	Concentração final em nitrito
0,50 mL	100,0 mL	$1,78 \times 10^{-6}$ M
1,00 mL	100,0 mL	$3,55 \times 10^{-6}$ M
3,00 mL	100,0 mL	$1,07 \times 10^{-5}$ M
5,00 mL	100,0 mL	$1,78 \times 10^{-5}$ M
7,00 mL	100,0 mL	$2,49 \times 10^{-5}$ M

Em 50,0 mL dos diversos padrões de diferente concentração de nitrito de sódio, adicionou-se 1 mL de solução de ácido sulfanílico. Após 10 minutos, adicionou-se 1 mL de solução alfa-naftilamina e 1 mL de acetato de sódio. Deixou-se reagir por 30 minutos. Após decorrido este tempo, a absorvância do corante formado foi medida em 520 nm usando uma cubeta de vidro de 1cm de caminho ótico. Um ‘branco’ também foi realizado, com 50 mL de solução de água destilada, 1 mL de ácido sulfanílico e 1 mL de alfa-naftilamina. Os resultados são apresentados na tabela 26 e o gráfico com a reta ajustada aos pontos é apresentado no gráfico 17.

Tabela 26

Solução padrão de nitrito - ou branco (M)	Absorbância em 520 nm	Absorbância em 520 nm em relação ao Branco	δ
Branco	0,033	0	0,000
$1,78 \times 10^{-6}$	0,073	0,040	0,000
$3,55 \times 10^{-6}$	0,112	0,079	0,001
$1,07 \times 10^{-5}$	0,261	0,228	0,002
$1,78 \times 10^{-5}$	0,441	0,408	0,002
$2,49 \times 10^{-5}$	0,581	0,548	0,004

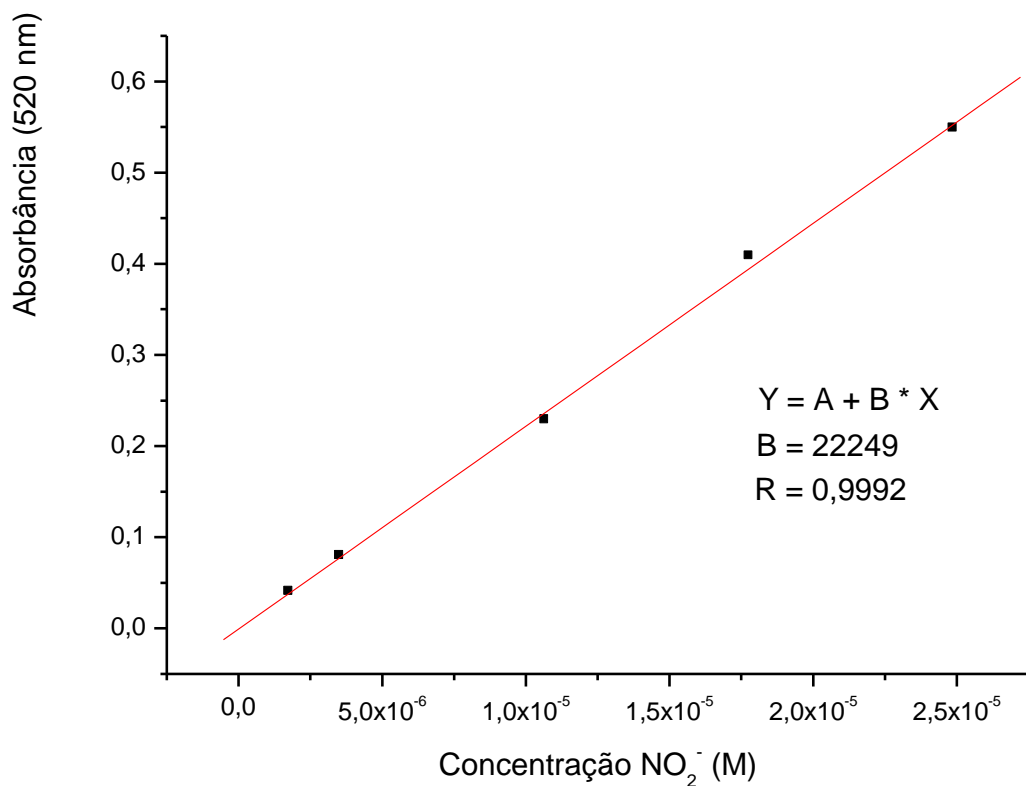


Gráfico 17: absorbância do produto da reação de Griess em função da concentração de nitrito.

Pelo coeficiente angular da reta ajustada aos pontos, a absorvidade molar deste método é de $2,23 \pm 0,01 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

4.6 Redução de nitrato a nitrito em coluna de Cádmio

4.6.2 Granulos de Cadmio-Cobre

25,00 g de granulos de Cadmio foram lavados com ácido clorídrico 6 M. Após este tratamento, o Cadmio foi lavado com água. Removida a água de lavagem, pôs-se a reagir os granulos de Cadmio com solução 2% de sulfato de cobre até o desaparecimento da coloração

azulada da solução. Decantou-se, removeu-se a solução, e repetiu-se o processo com nova porção de solução de sulfato de cobre.

4.6.3 Preparo da coluna de redução

Numa coluna de vidro de 20 cm de comprimento e aproximadamente 1 cm de diâmetro interno, cheia com água, adicionou-se quantidade suficiente de granulos de cadmio contendo cobre para preencher todo este volume. Manteve-se sempre o nível de água maior que o nível de cadmio, para prevenir que a coluna seque e rache. Em seguida, lavou-se a coluna com 200 mL da solução de $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$, numa vazão de 8 mL por minuto.

4.6.3 Determinação do nitrato reduzido a nitrito

A partir da solução diluída de nitrato de sódio, preparou-se as seguintes diluições (tabela 27):

Tabela 27

Alíquota de solução de nitrato de sódio $3,0 \times 10^{-4}$ M (mL)	Volume final (mL)	Concentração final em nitrato (M)
5,00	100,0	$1,50 \times 10^{-5}$
10,0	100,0	$3,00 \times 10^{-5}$
20,0	100,0	$6,00 \times 10^{-5}$
30,0	100,0	$9,00 \times 10^{-5}$
50,0	100,0	$1,50 \times 10^{-4}$

25 mL de cada um das soluções anteriores, e de água destilada para o ‘branco’, foram adicionadas a 75 mL de $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ e homogeneizadas. Esta solução foi percolada na coluna de Cd-Cu, mantendo-se a vazão fixa em 8 mL por minuto. Descartou-se os primeiros

20 mL. Coletaram-se então os demais volumes da solução. Lavou-se a coluna com 100 mL de NH_4Cl -EDTA após cada um das reduções.

Uma alíquota de 50mL do percolado foi então posta a reagir com ácido sulfanílico e alfa-naftilamina, como no item 4.5.2. As soluções coloridas produzidas foram analisadas no comprimento de onda de 520 nm por intermédio de cubeta de vidro de 1 cm de caminho ótico. Os resultados são apresentados na tabela 28

Tabela 28

Solução de nitrato (M)	Absorbância em 520 nm	Absorbância em 520 nm; Padrão – Branco	δ
Branco	0,029	0	0,001
$1,50 \times 10^{-5}$	0,098	0,069	0,000
$3,0 \times 10^{-5}$	0,171	0,142	0,003
$6,0 \times 10^{-5}$	0,301	0,272	0,007
$9,0 \times 10^{-5}$	0,434	0,405	0,006
$1,50 \times 10^{-4}$	0,709	0,68	0,008

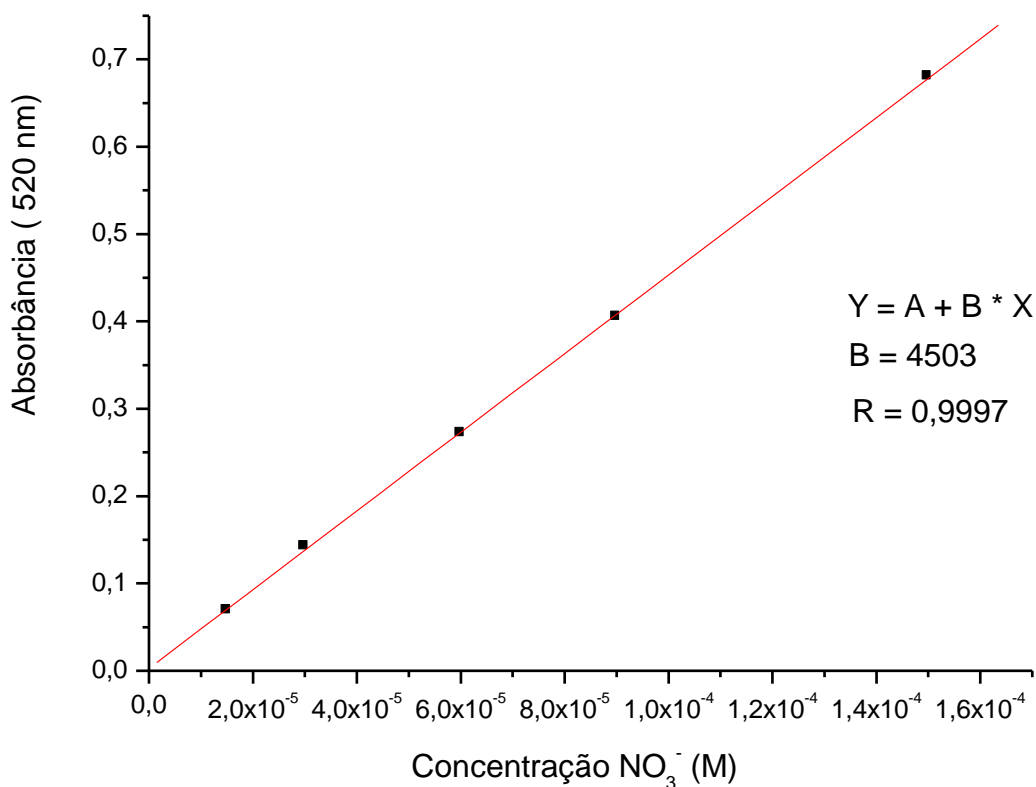


Gráfico 17: absorbância do produto da reação de Griess em função da concentração de nitrato, após redução

A absorvidade molar do método apresentado é fornecida pelo coeficiente angular da curva-padrão. Neste caso, a absorvidade molar é de $4,5 \pm 0,1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, para o nitrato. Pode-se ainda calcular, por intermédio deste valor, levando em conta as diluições, e comparando com a absorvidade com o método diretamente para o nitrito, a eficiência de redução da coluna.

A eficiência da coluna pode ser expressa por:

$$\text{Eficiência: } ((A_{\text{red}} \times F_{\text{dil}}) / A_{\text{dir}}) \times 100\%$$

Onde,

A_{red} = absorptividade molar obtida pelo método de nitrato após redução

F_{dil} = fator de diluição (diluição usada no método de redução, que é igual a 4)

A_{dir} = absorptividade molar do método de nitrito direto

A eficiência é, então:

$$\text{Eficiência} = ((4503 \times 4) / 22250) \times 100\%$$

$$\text{Eficiência} = 80,95\%$$

5. Discussão sobre as metodologias

Ao observar os resultados antes apresentados, é possível notar que as amostras contendo nitrato em pH neutro não sofrem interferência de cloreto na determinação do ultravioleta. Esta interferência só se dá em alta acidez, em pH igual a 1 ou inferior. O nitrito, por sua vez, interfere suficientemente. Portanto, adotou-se, para as determinações posteriores, para o método direto do ultravioleta a seguinte metodologia:

- 1- Aferiu-se o pH da amostra a 7.
- 2- O nitrito foi medido diretamente pelo método de Griess antes da redução (levando em conta a absorptividade da solução 'em branco').
- 3- Com o pH neutro (ou neutralizado), mediu-se a absorbância das soluções em 220 nm e 275 nm. Em 275 nm, para verificar influência da matéria orgânica, e em 220 nm para obter a concentração de nitrato e nitrito, caso haja nitrito suficiente para interferir neste método.

- 4- Usando a concentração de nitrito obtida passo 2, e aplicada a absorvidade molar do nitrito em 220 nm, obteve-se a concentração de nitrato pelo método do ultravioleta pela diferença entre a absorvidade total e a devido somente ao nitrito.
- 5- Mediu-se nitrato e nitrito juntos no método de Griess após a redução em coluna de Cadmio. A concentração de nitrato obtida por este método é a diferença deste valor e do valor obtido no segundo passo.
- 6- Mediu-se a concentração de nitrato pelo método do ácido cromotrópico, somente nas amostras onde a concentração de nitrito foi suficientemente menor que a de nitrato (inferior a 100 vezes)

Isto feito com o intuito de determinar as diferenças nas metodologias de quantificação. E para avaliar o método do ultravioleta em relação a um método mais sensível (o da formação do azocomposto de Griess)

6. Determinação de nitrato e nitrito em amostras de água salina

6.1. Meio de cultivo de micro-algas

Uma série de amostras de meio de cultivo utilizado no crescimento de micro-algas, que reproduzem a concentração de reagentes na água do mar, com excesso de nitrato e bicarbonato para favorecer o crescimento, foi filtrada a vácuo e analisada pelos procedimentos antes citados. As amostras foram diluídas todas em 100 vezes para as análises do ultravioleta e para os métodos de Griess após redução. Para o método de Griess direto, as amostras foram lidas diretamente. Para o método do ácido cromotrópico, alíquotas da amostra foram diluídas 50 vezes. Os resultados são apresentados a seguir (tabela 29):

pH das amostras: 6,8 - 7,4

Tabela 29

Amostra	Absorbância em 220 nm	δ (Abs 220nm)	Absorbância método de Griess sem redução (520 nm) *	Absorbância método de Griess após redução (520 nm)*	δ (Griess após redução)	Absorbância – método do Ácido cromotrópico (440nm)	δ (método Ácido cromotrópico)
R1-22	0,538	0,002	0,042	0,714	0,000	0,714	0,001
R2-22	0,149	0,001	0,038	0,224	0,002	0,200	0,001
R3-22	0,217	0,002	0,047	0,318	0,002	0,295	0,002
R1-23	0,528	0,000	0,039	0,699	0,003	0,695	0,003
R2-23	0,148	0,001	0,035	0,220	0,000	0,197	0,003
R3-23	0,188	0,005	0,045	0,280	0,001	0,243	0,003
R1-24	0,532	0,007	0,040	0,705	0,004	0,642	0,001
R2-24	0,150	0,004	0,037	0,224	0,003	0,203	0,003
R3-24	0,204	0,001	0,045	0,300	0,001	0,272	0,003
R1-25	0,526	0,001	0,040	0,697	0,003	0,068	0,004
R2-25	0,148	0,002	0,036	0,221	0,004	0,198	0,004
R3-25	0,196	0,003	0,044	0,289	0,002	0,266	0,006

*Já descontados os valores da absorbância do ‘branco’ (Abs₅₂₀ do branco = 0,030)

Os valores de absorbância podem então serem convertidos à concentração de nitrato e nitrito, dependendo do método, utilizando as absorvidades molares das curvas-padrões obtidas para cada um dos métodos utilizados. Esses valores de concentração obtidos são apresentados na tabela a seguir (Tabela 30).

Tabela 30

Amostra	[NO ₂ ⁻] pelo método de Griess direto (M)	[NO ₃ ⁻] pelo UV - 220 nm ** (M)	δ [NO ₃ ⁻] pelo UV (M)	[NO ₃ ⁻] pelo método de Griess após redução *** (M)	δ [NO ₃ ⁻] pelo método de Griess após redução** * (M)	[NO ₃ ⁻] pelo ácido cromotrópico (M)	δ [NO ₃ ⁻] pelo ácido cromotrópico (M)
R1-22	1,89 x 10 ⁻⁶	1,49 x 10 ⁻²	0,02 x 10 ⁻²	1,50 x 10 ⁻²	0,01 x 10 ⁻²	1,47 x 10 ⁻²	0,02 x 10 ⁻²
R2-22	1,71 x 10 ⁻⁶	4,12 x 10 ⁻³	0,01 x 10 ⁻³	4,14 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³	4,11 x 10 ⁻³	0,01 x 10 ⁻³
R3-22	2,11 x 10 ⁻⁶	5,99 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³	6,03 x 10 ⁻³	0,05 x 10 ⁻³	6,08 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³
R1-23	1,75 x 10 ⁻⁶	1,46 x 10 ⁻²	0,01 x 10 ⁻²	1,47 x 10 ⁻²	0,04 x 10 ⁻²	1,43 x 10 ⁻²	0,03 x 10 ⁻²
R2-23	1,57 x 10 ⁻⁶	4,09 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³	4,11 x 10 ⁻³	0,06 x 10 ⁻³	4,05 x 10 ⁻³	0,04 x 10 ⁻³
R3-23	2,02 x 10 ⁻⁶	5,19 x 10 ⁻³	0,06 x 10 ⁻³	5,22 x 10 ⁻³	0,04 x 10 ⁻³	5,01 x 10 ⁻³	0,06 x 10 ⁻³
R1-24	1,80 x 10 ⁻⁶	1,47 x 10 ⁻²	0,01 x 10 ⁻²	1,48 x 10 ⁻²	0,08 x 10 ⁻²	1,32 x 10 ⁻²	0,01 x 10 ⁻²
R2-24	1,66 x 10 ⁻⁶	4,14 x 10 ⁻³	0,02 x 10 ⁻³	4,17 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³	4,18 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³
R3-24	2,02 x 10 ⁻⁶	5,64 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³	5,67 x 10 ⁻³	0,02 x 10 ⁻³	5,60 x 10 ⁻³	0,06 x 10 ⁻³
R1-25	1,80 x 10 ⁻⁶	1,45 x 10 ⁻²	0,01 x 10 ⁻²	1,46 x 10 ⁻²	0,01 x 10 ⁻²	1,39 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³
R2-25	1,62 x 10 ⁻⁶	4,09 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³	4,11 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³	4,08 x 10 ⁻³	0,07 x 10 ⁻³
R3-25	1,98 x 10 ⁻⁶	5,41 x 10 ⁻³	0,01 x 10 ⁻³	5,44 x 10 ⁻³	0,03 x 10 ⁻³	5,47 x 10 ⁻³	0,08 x 10 ⁻³

6.2 Água do mar- bacia de angra

As amostras de água do mar colhidas de diferentes pontos da bacia de angra foram diluídas todas em 10 vezes para as análises do ultravioleta e para as análises do método de Griess reduzido. Para o método de Griess direto, as amostras foram lidas diretamente. Os resultados obtidos são apresentados a seguir (Tabela 31)

Tabela 31

Amostra	Absorbância em 220 nm	δ (Abs 220nm)	Absorbância método de Griess sem redução (520 nm) *	Absorbância método de Griess após redução (520 nm)*	δ (Griess após redução)	Absorbância – método do Ácido cromotrópico (440nm)	δ (método Ácido Cromotrópico)
A6S	0,115	0,001	0,051	0,144	0,002		0,001
A5S	0,135	0,001	0,045	0,169	0,002		0,000
A5M	0,124	0,002	0,053	0,155	0,003		0,001
A4S	0,128	0,002	0,050	0,160	0,003		0,003
A4M	0,129	0,001	0,042	0,161	0,001		0,004
A3S	0,121	0,007	0,040	0,153	0,004		0,003
A3M	0,154	0,007	0,050	0,193	0,004		0,001
ARS	0,125	0,004	0,048	0,156	0,003		0,001
ARM	0,109	0,001	0,045	0,136	0,003		0,003
A1S	0,103	0,001	0,044	0,129	0,003		0,004
A1M	0,126	0,002	0,043	0,158	0,004		0,005
A6S	0,115	0,001	0,051	0,144	0,003		0,006

Tabela 31

*Já descontados os valores da absorbância do 'branco' (Abs₅₂₀ do branco = 0,028)

Os valores de absorvência podem então serem convertidos à concentração de nitrato e nitrito, dependendo do método, utilizando as absorvidades molares das curvas-padrões obtidas para cada um dos métodos utilizados. Esses valores de concentração obtidos são apresentados na tabela a seguir (Tabela 32)

Tabela 32

Amostra	[NO ₂ ⁻] pelo método de Griess direto (M)	[NO ₃ ⁻] pelo UV - 220 nm ** (M)	δ [NO ₃ ⁻] pelo UV (M)	[NO ₃ ⁻] pelo método de Griess após redução *** (M)	δ [NO ₃ ⁻] pelo método de Griess após redução** * (M)	[NO ₃ ⁻] pelo ácido cromotrópico (M)	δ [NO ₃ ⁻] pelo ácido cromotrópico (M)
A6S	2,29 x 10 ⁻⁶	3,19 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴	3,21 x 10 ⁻⁴	0,03 x 10 ⁻⁴	3,20 x 10 ⁻⁴	0,01 x 10 ⁻⁴
A5S	2,02 x 10 ⁻⁶	3,75 x 10 ⁻⁴	0,04 x 10 ⁻⁴	3,76 x 10 ⁻⁴	0,04 x 10 ⁻⁴	3,71 x 10 ⁻⁴	0,04 x 10 ⁻⁴
A5M	2,38 x 10 ⁻⁶	3,44 x 10 ⁻⁴	0,04 x 10 ⁻⁴	3,46 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴	3,40 x 10 ⁻⁴	0,04 x 10 ⁻⁴
A4S	2,25 x 10 ⁻⁶	3,56 x 10 ⁻⁴	0,05 x 10 ⁻⁴	3,56 x 10 ⁻⁴	0,03 x 10 ⁻⁴	3,58 x 10 ⁻⁴	0,05 x 10 ⁻⁴
A4M	1,89 x 10 ⁻⁶	3,58 x 10 ⁻⁴	0,03 x 10 ⁻⁴	3,58 x 10 ⁻⁴	0,03 x 10 ⁻⁴	3,55 x 10 ⁻⁴	0,05 x 10 ⁻⁴
A3S	1,80 x 10 ⁻⁶	3,36 x 10 ⁻⁴	0,03 x 10 ⁻⁴	3,39 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴	3,37 x 10 ⁻⁴	0,06 x 10 ⁻⁴
A3M	2,25 x 10 ⁻⁶	4,28 x 10 ⁻⁴	0,04 x 10 ⁻⁴	4,30 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴	4,22 x 10 ⁻⁴	0,03 x 10 ⁻⁴
ARS	2,16 x 10 ⁻⁶	3,47 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴	3,47 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴	3,48 x 10 ⁻⁴	0,03 x 10 ⁻⁴
ARM	2,02 x 10 ⁻⁶	3,02 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴	3,03 x 10 ⁻⁴	0,03 x 10 ⁻⁴	3,20 x 10 ⁻⁴	0,05 x 10 ⁻⁴
A1S	1,98 x 10 ⁻⁶	2,86 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴	2,87 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴	2,92 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴
A1M	1,93 x 10 ⁻⁶	3,50 x 10 ⁻⁴	0,04 x 10 ⁻⁴	3,52 x 10 ⁻⁴	0,01 x 10 ⁻⁴	3,43 x 10 ⁻⁴	0,02 x 10 ⁻⁴

descontadas as absorções em 275 nm e as provenientes do nitrito. * descontados os valores provenientes do nitrito, levando em conta diluição.

7. Discussão dos resultados

Nas determinações espectroscópicas no ultravioleta, ficou demonstrado que a presença de íons cloreto somente interfere em pH ácido. Para isto, podemos observar que a absorbância do nitrato em diferentes concentrações de cloreto não varia para pH igual ou maior que 2 (como visto em 4.3.5). As concentrações de cloreto interferem ligeiramente em pH igual a 1 ou inferior. Esta interferência em pH 1, para concentrações de cloreto iguais a 0,03 M, 0,1 M e 0,3 M de , respectivamente, 7,44% , 8,51% e 9,60%. Já em pH igual a 0 as interferências são (nas referidas concentrações de cloreto: 0,03 M , 0,1 M e 0,3 M) da ordem de 16,9%, 22,0% e 25,4%. Esta interferência pode alterar consideravelmente os resultados da determinação. O pH isoladamente não interfere nestas quantificações. Nitrito também interfere, possuindo absorvidade molar da ordem de $2,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, em comparação a de nitrato que é de aproximadamente $3,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Portanto, para se utilizar do método direto de leitura do nitrato, importante é se conhecer a concentração de nitrito. A interferência dos íons cloreto em pH ácido se deve a formação de moléculas de cloreto de nitrosilo (NOCl) pela seguinte reação:



Enquanto o íons nitrato absorvem no ultravioleta com um máximo em torno de 200 nm, o cloreto de nitrosilo(NOCl), por sua vez, possui máximo próximo aos 230 nm.

O método de Griess, direto ou após redução, é o método mais sensível de todos, tendo a absorvidade molar dos métodos de $2,25 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ no método direto, e de $4,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o método de redução (redução esta com rendimento encontrado em torno de 81%). Porém, importante frisar, o método de redução gera resíduos nocivos, íons cádmio, e necessita de maior aplicação do analista e maior tempo de trabalho de bancada para ser realizado. O método pelo ultravioleta, caso em pH neutro ou neutralizado, e em concentrações medidas de nitrito (por exemplo pelo método de Griess), se apresenta como alternativa melhor para um analista que já conhece o tipo de amostra que trabalha. Além

disso, para controle de qualidade e monitoramento, o método de nitrato em 220 nm é o ideal, pois é rápido, eficiente e não gera resíduo.

Podemos observar pelas análises em amostras reais, que para baixas concentrações de nitrito, como as comumente encontradas em água superficiais e efluentes comuns, o método de determinação pelo ultravioleta é tão, ou mais, eficiente quanto o método de Griess após redução. Neste mesmo tipo de amostra é raro encontrar outros tipos de interferentes, como oxocloreto. Possíveis interferências da matéria orgânica podem ser facilmente removidos pela análise em 275 nm, como antes citado.

8. Conclusão

Todos os métodos estudados foram capazes de quantificar as concentrações de íons nitrato nas amostras analisadas, obtendo, todos, os mesmos resultados estatisticamente (para cada amostra).

Dentre os métodos utilizados para determinação quantitativa de íons nitrato, o que melhor se adequa ao controle de qualidade, podendo até ser utilizado em um sistema automatizado, é o método direto do ultravioleta, por ser mais simples, rápido e com sensibilidade desejada.

Em amostras de matriz conhecida e em concentrações da ordem de 10^{-5} M de nitrato o método de determinação do ultravioleta se mostrou superior aos métodos de redução e do ácido cromotrópico.

9.Referências Bibliográficas

APHA.(1992). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 18 ed. Washington. 1992.

ARMSTRONG, F.A.J. Determination of nitrate in water by ultraviolet spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 35: p 1292 -1294. 1963.

BABKO, A. K.; PILIPENKO.(1974). *Photometric Analysis: Methods of Determining Non-Metals*. Moscou: Mir Publishers, 1976. 374p.

CHU,S. P. The Influence of the Mineral Composition of the Medium on the Growth of Planktonic Algae: Part I. Methods and Culture Media. **Journal of Ecology**. Inglaterra, Aug, 1942. Vol.30, nº2 : p 284-325.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre critérios de definições de águas e os teores máximos de substâncias potencialmente prejudiciais. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>. Acesso em: 24 set. 2015.

FERNÍCOLA, N.A.G.G.de. Metahemoglobinemia infantil causada por nitratos. *Boletín de La Oficina Sanitaria Panamericana*.106(1),1989.

JOLLY, W.L. *A Química dos Não-metais*. São Paulo: Edgard Blucher,1966. 176p

ISHIBASHI, M. et al. Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Sulfur Dioxide in Sulfuric Acid. *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, Kyoto University 1959, 37(1): 1-7.

RESENDE, A. V. de. Agricultura e Qualidade da água: Contaminação da água por nitrato. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados. Dez, 2002. (Documentos/ Embrapa Cerrados, 57) 29p. (ISSN 1517-5111).

ZNEKT, P. et al. Risk os colorectal and other gastro-intestinal cancers after exposure to nitrate, nitrite and n-nitroso compounds: a follow up study. *Int. J. Cancer*: 80, 852–856 1999

